

Engenharia de Materiais e Metalúrgica: Tudo à sua Volta 2

Henrique Ajuz Holzmann
João Dallamuta
(Organizadores)



Atena
Editora
Ano 2021

Engenharia de Materiais e Metalúrgica: Tudo à sua Volta 2

Henrique Ajuz Holzmann
João Dallamuta
(Organizadores)



Atena
Editora
Ano 2021

Editora Chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Assistentes Editoriais

Natalia Oliveira

Bruno Oliveira

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto Gráfico e Diagramação

Natália Sandrini de Azevedo

Camila Alves de Cremo

Luiza Alves Batista

Maria Alice Pinheiro

Imagens da Capa

Shutterstock

Edição de Arte

Luiza Alves Batista

Revisão

Os Autores

2021 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2021 Os autores

Copyright da Edição © 2021 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná

Prof. Dr. Américo Junior Nunes da Silva – Universidade do Estado da Bahia

Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Carlos Antonio de Souza Moraes – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Crisóstomo Lima do Nascimento – Universidade Federal Fluminense
Prof^ª Dr^ª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Daniel Richard Sant’Ana – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia
Prof^ª Dr^ª Dilma Antunes Silva – Universidade Federal de São Paulo
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá
Prof. Dr. Elson Ferreira Costa – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima
Prof. Dr. Gustavo Henrique Cepolini Ferreira – Universidade Estadual de Montes Claros
Prof^ª Dr^ª Ivone Goulart Lopes – Instituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Jadson Correia de Oliveira – Universidade Católica do Salvador
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof^ª Dr^ª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Prof. Dr. Luis Ricardo Fernandes da Costa – Universidade Estadual de Montes Claros
Prof^ª Dr^ª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Pontifícia Universidade Católica de Campinas
Prof^ª Dr^ª Maria Luzia da Silva Santana – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof^ª Dr^ª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof^ª Dr^ª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof^ª Dr^ª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. William Cleber Domingues Silva – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano
Prof^ª Dr^ª Carla Cristina Bauermann Brasil – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás
Prof. Dr. Cleberton Correia Santos – Universidade Federal da Grande Dourados
Prof^ª Dr^ª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof^ª Dr^ª Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia
Prof. Dr. Écio Souza Diniz – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Fágner Cavalcante Patrocínio dos Santos – Universidade Federal do Ceará
Prof^ª Dr^ª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Jael Soares Batista – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof^ª Dr^ª Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa
Prof^ª Dr^ª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof^ª Dr^ª Talita de Santos Matos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido

Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfnas

Ciências Biológicas e da Saúde

Prof. Dr. André Ribeiro da Silva – Universidade de Brasília

Prof^ª Dr^ª Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás

Prof^ª Dr^ª Débora Luana Ribeiro Pessoa – Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Douglas Siqueira de Almeida Chaves – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri

Prof^ª Dr^ª Elizabeth Cordeiro Fernandes – Faculdade Integrada Medicina

Prof^ª Dr^ª Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília

Prof^ª Dr^ª Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^ª Dr^ª Eysler Gonçalves Maia Brasil – Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira

Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Prof. Dr. Fernando Mendes – Instituto Politécnico de Coimbra – Escola Superior de Saúde de Coimbra

Prof^ª Dr^ª Gabriela Vieira do Amaral – Universidade de Vassouras

Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Dr. Helio Franklin Rodrigues de Almeida – Universidade Federal de Rondônia

Prof^ª Dr^ª Iara Lúcia Tescarollo – Universidade São Francisco

Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande

Prof. Dr. Jefferson Thiago Souza – Universidade Estadual do Ceará

Prof. Dr. Jesus Rodrigues Lemos – Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Jônatas de França Barros – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará

Prof. Dr. Luís Paulo Souza e Souza – Universidade Federal do Amazonas

Prof^ª Dr^ª Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande

Prof. Dr. Marcus Fernando da Silva Praxedes – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Prof^ª Dr^ª Maria Tatiane Gonçalves Sá – Universidade do Estado do Pará

Prof^ª Dr^ª Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma

Prof^ª Dr^ª Natiéli Piovesan – Instituto Federaci do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados

Prof^ª Dr^ª Regiane Luz Carvalho – Centro Universitário das Faculdades Associadas de Ensino

Prof^ª Dr^ª Renata Mendes de Freitas – Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof^ª Dr^ª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Prof^ª Dr^ª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Prof^ª Dr^ª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná

Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof^ª Dr^ª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Prof^ª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Prof^ª Dr^ª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora
Prof^ª Dr^ª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Prof^ª Dr^ª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof^ª Dr^ª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Linguística, Letras e Artes

Prof^ª Dr^ª Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins
Prof^ª Dr^ª Angeli Rose do Nascimento – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro
Prof^ª Dr^ª Carolina Fernandes da Silva Mandaji – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof^ª Dr^ª Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará
Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Prof^ª Dr^ª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná
Prof^ª Dr^ª Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará
Prof^ª Dr^ª Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste
Prof^ª Dr^ª Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia

Conselho Técnico Científico

Prof. Me. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo
Prof. Me. Adalberto Zorzo – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
Prof. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba
Prof. Dr. Adilson Tadeu Basquerote Silva – Universidade para o Desenvolvimento do Alto Vale do Itajaí
Prof. Dr. Alex Luis dos Santos – Universidade Federal de Minas Gerais
Prof. Me. Aleksandro Teixeira Ribeiro – Centro Universitário Internacional
Prof^ª Ma. Aline Ferreira Antunes – Universidade Federal de Goiás
Prof. Me. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão
Prof^ª Ma. Andréa Cristina Marques de Araújo – Universidade Fernando Pessoa
Prof^ª Dr^ª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
Prof^ª Dr^ª Andrezza Miguel da Silva – Faculdade da Amazônia
Prof^ª Ma. Anelisa Mota Gregoleti – Universidade Estadual de Maringá
Prof^ª Ma. Anne Karynne da Silva Barbosa – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Antonio Hot Pereira de Faria – Polícia Militar de Minas Gerais
Prof. Me. Armando Dias Duarte – Universidade Federal de Pernambuco
Prof^ª Ma. Bianca Camargo Martins – UniCesumar

Profª Ma. Carolina Shimomura Nanya – Universidade Federal de São Carlos
Prof. Me. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Me. Christopher Smith Bignardi Neves – Universidade Federal do Paraná
Prof. Ma. Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo
Profª Drª Cláudia Taís Siqueira Cagliari – Centro Universitário Dinâmica das Cataratas
Prof. Me. Clécio Danilo Dias da Silva – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Me. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará
Profª Ma. Daniela da Silva Rodrigues – Universidade de Brasília
Profª Ma. Daniela Remião de Macedo – Universidade de Lisboa
Profª Ma. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco
Prof. Me. Douglas Santos Mezacas – Universidade Estadual de Goiás
Prof. Me. Edevaldo de Castro Monteiro – Embrapa Agrobiologia
Prof. Me. Eduardo Gomes de Oliveira – Faculdades Unificadas Doctum de Cataguases
Prof. Me. Eduardo Henrique Ferreira – Faculdade Pitágoras de Londrina
Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil
Prof. Me. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
Prof. Me. Ernane Rosa Martins – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Prof. Me. Euvaldo de Sousa Costa Junior – Prefeitura Municipal de São João do Piauí
Prof. Dr. Everaldo dos Santos Mendes – Instituto Edith Theresa Hedwing Stein
Prof. Me. Ezequiel Martins Ferreira – Universidade Federal de Goiás
Profª Ma. Fabiana Coelho Couto Rocha Corrêa – Centro Universitário Estácio Juiz de Fora
Prof. Me. Fabiano Eloy Atilio Batista – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Me. Felipe da Costa Negrão – Universidade Federal do Amazonas
Prof. Me. Francisco Odécio Sales – Instituto Federal do Ceará
Profª Drª Germana Ponce de Leon Ramírez – Centro Universitário Adventista de São Paulo
Prof. Me. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária
Prof. Me. Givanildo de Oliveira Santos – Secretaria da Educação de Goiás
Prof. Dr. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná
Prof. Me. Gustavo Krahl – Universidade do Oeste de Santa Catarina
Prof. Me. Helton Rangel Coutinho Junior – Tribunal de Justiça do Estado do Rio de Janeiro
Profª Ma. Isabelle Cerqueira Sousa – Universidade de Fortaleza
Profª Ma. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
Prof. Me. Javier Antonio Albornoz – University of Miami and Miami Dade College
Prof. Me. Jhonatan da Silva Lima – Universidade Federal do Pará
Prof. Dr. José Carlos da Silva Mendes – Instituto de Psicologia Cognitiva, Desenvolvimento Humano e Social
Prof. Me. Jose Elyton Batista dos Santos – Universidade Federal de Sergipe
Prof. Me. José Luiz Leonardo de Araujo Pimenta – Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria Uruguay
Prof. Me. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco
Profª Drª Juliana Santana de Curcio – Universidade Federal de Goiás
Profª Ma. Juliana Thaisa Rodrigues Pacheco – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Kamilly Souza do Vale – Núcleo de Pesquisas Fenomenológicas/UFPA
Prof. Dr. Kárpio Márcio de Siqueira – Universidade do Estado da Bahia
Profª Drª Karina de Araújo Dias – Prefeitura Municipal de Florianópolis
Prof. Dr. Lázaro Castro Silva Nascimento – Laboratório de Fenomenologia & Subjetividade/UFPR

Prof. Me. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof^ª Ma. Lillian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará
Prof^ª Ma. Lilians Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ
Prof^ª Dr^ª Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Lucio Marques Vieira Souza – Secretaria de Estado da Educação, do Esporte e da Cultura de Sergipe
Prof. Dr. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual do Paraná
Prof^ª Ma. Luana Ferreira dos Santos – Universidade Estadual de Santa Cruz
Prof^ª Ma. Luana Vieira Toledo – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Me. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados
Prof^ª Ma. Luma Sarai de Oliveira – Universidade Estadual de Campinas
Prof. Dr. Michel da Costa – Universidade Metropolitana de Santos
Prof. Me. Marcelo da Fonseca Ferreira da Silva – Governo do Estado do Espírito Santo
Prof. Dr. Marcelo Máximo Purificação – Fundação Integrada Municipal de Ensino Superior
Prof. Me. Marcos Aurelio Alves e Silva – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo
Prof^ª Ma. Maria Elanny Damasceno Silva – Universidade Federal do Ceará
Prof^ª Ma. Marileila Marques Toledo – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Prof. Me. Pedro Panhoca da Silva – Universidade Presbiteriana Mackenzie
Prof^ª Dr^ª Poliana Arruda Fajardo – Universidade Federal de São Carlos
Prof. Me. Ricardo Sérgio da Silva – Universidade Federal de Pernambuco
Prof. Me. Renato Faria da Gama – Instituto Gama – Medicina Personalizada e Integrativa
Prof^ª Ma. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal
Prof. Me. Robson Lucas Soares da Silva – Universidade Federal da Paraíba
Prof. Me. Sebastião André Barbosa Junior – Universidade Federal Rural de Pernambuco
Prof^ª Ma. Silene Ribeiro Miranda Barbosa – Consultoria Brasileira de Ensino, Pesquisa e Extensão
Prof^ª Ma. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo
Prof^ª Ma. Taiane Aparecida Ribeiro Nepomoceno – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Prof. Me. Tallys Newton Fernandes de Matos – Faculdade Regional Jaguaribana
Prof^ª Ma. Thatianny Jasmine Castro Martins de Carvalho – Universidade Federal do Piauí
Prof. Me. Tiago Silvio Dedoné – Colégio ECEL Positivo
Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

Engenharia de materiais e metalúrgica: tudo à sua volta 2

Editora Chefe: Prof^ª Dr^ª Antonella Carvalho de Oliveira
Bibliotecária: Janaina Ramos
Diagramação: Camila Alves de Cremona
Correção: Giovanna Sandrini de Azevedo
Edição de Arte: Luiza Alves Batista
Revisão: Os Autores
Organizadores: Henrique Ajuz Holzmann
João Dallamuta

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

E57 Engenharia de materiais e metalúrgica: tudo à sua volta 2 / Organizadores Henrique Ajuz Holzmann, João Dallamuta. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2021.

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-65-5706-962-2
DOI 10.22533/at.ed.622210504

1. Engenharia. I. Holzmann, Henrique Ajuz (Organizador). II. Dallamuta, João (Organizador). III. Título.
CDD 620

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná – Brasil
Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa.

APRESENTAÇÃO

A engenharia de materiais, se tornou um dos grandes pilares da revolução técnica industrial, devido a necessidade de desenvolvimento de novos materiais, que apresentem melhores características e propriedades físico-químicas. Grandes empresas e centros de pesquisa investem maciçamente em setores de P&D a fim de tornarem seus produtos e suas tecnologias mais competitivas.

Destaca-se que a área de material compreende três grandes grupos, a dos metais, das cerâmicas e dos polímeros, sendo que cada um deles tem sua importância na geração de tecnologia e no desenvolvimento dos produtos. Aliar os conhecimentos pré-existentes com novas tecnologias é um dos grandes desafios da nova engenharia.

Neste livro são explorados trabalhos teóricos e práticos, relacionados as áreas de materiais, dando um panorama dos assuntos em pesquisa atualmente. Apresenta capítulos relacionados ao desenvolvimento de novos materiais, com aplicações nos mais diversos ramos da ciência, bem como assuntos relacionados a melhoria em processos e produtos já existentes, buscando uma melhoria e a redução dos custos.

De abordagem objetiva, a obra se mostra de grande relevância para graduandos, alunos de pós-graduação, docentes e profissionais, apresentando temáticas e metodologias diversificadas, em situações reais. Sendo hoje que utilizar dos conhecimentos científicos de uma maneira eficaz e eficiente é um dos desafios dos novos engenheiros.

Boa leitura.

Henrique Ajuz Holzmann

João Dallamuta

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E PERFIL DE MICRODUREZA DE AÇO API 5L X80 OBTIDO POR PROCESSO TMCR

Cláudio Beserra Martins Júnior
Ana Larissa Soares Cruz
Ermeson David dos Santos Silva
Nicolas Moreira de Carvalho Gomes
Vinícius Pereira Bacurau
Maria das Dores Bandeira Barroso
Rosilda Benício de Souza
Edvânia Trajano Teó ilo

DOI 10.22533/at.ed.6222105041

CAPÍTULO 2..... 14

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SOLDAGEM NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURA DO AÇO SAE 1035 PELO PROCESSO GMAW

Charlon Widson Leite Costa
José Costa de Macêdo Neto
Adalberto Gomes de Miranda
Luiz Antônio de Verçosa

DOI 10.22533/at.ed.6222105042

CAPÍTULO 3..... 29

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO DE NORMALIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO SAE 1035 UTILIZADO EM MOTOCICLETAS

Andrews Raphael da Silva Vieira
José Costa de Macêdo Neto
Adalberto Gomes de Miranda
Luiz Antônio de Verçosa
Gilberto García Del Pino
Reinaldo de Almeida Rodrigues
Denise Andrade do Nascimento

DOI 10.22533/at.ed.6222105043

CAPÍTULO 4..... 40

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO NAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE E NA ESTABILIZAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DE FORMA DA LIGA Cu-14Al-4Ni COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

Marcelo Nava
Emmanuel Pacheco Rocha Lima

DOI 10.22533/at.ed.6222105044

CAPÍTULO 5..... 63

ANÁLISE DE FALHA POR FRATURA EM PLACA NÃO ABSORVÍVEL PARA OSTEOSSÍNTESE

Luís Eduardo da Cunha Ferro

Jorge de Souza e Silva Neto
Daniel Kioshi Kawasaki Cavalcanti
Rosemere de Araújo Alves Lima
Marília Garcia Diniz

DOI 10.22533/at.ed.6222105045

CAPÍTULO 6..... 76

PROTEÇÃO ANTICORROSIVA PARA ESTRUTURAS DE AÇO EM ATMOSFERAS INDUSTRIAIS E MARINHAS COM SISTEMA DE TINTA BASE AQUOSA ACRÍLICA

Idalina Vieira Aoki
Fernando Cotting
Paulo Cezar Maziero Tiano

DOI 10.22533/at.ed.6222105046

CAPÍTULO 7..... 92

COLORAÇÃO DO TITÂNIO COM LASER E RUGOSIDADE

Luis Miguel Moncayo Morales
Carlos Nelson Elias
Francielly Moura de Souza Soares
Dyanni Manhães Barbosa

DOI 10.22533/at.ed.6222105047

CAPÍTULO 8..... 100

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE CORROSÃO INFLUENCIADA MICROBIOLOGICAMENTE EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO

Mariana Isabeli Valentim
José Carlos Alves Galvão
Karoline Caetano da Silva
Rozane de Fatima Turchiello Gomez

DOI 10.22533/at.ed.6222105048

CAPÍTULO 9..... 111

ANÁLISE DA RECUPERAÇÃO DE CROMO NA LAMA DE ACIARIA POR MEIO DE BRIQUETES AUTORREDUTORES À BASE DE CARBONO

Raphael Mariano de Souza
Diego Santa Rosa Coradini
José Roberto de Oliveira

DOI 10.22533/at.ed.6222105049

CAPÍTULO 10..... 120

RESPOSTA AO IMPACTO BALÍSTICO DE COMPÓSITOS DE ALUMINA-UHMWPE IRRADIADOS COM RAIOS GAMA

André Ben-Hur da Silva Figueiredo
Hélio de Carvalho Vital
Ricardo Pondé Weber
Édio Pereira Lima Júnior
João Gabriel Passos Rodrigues
Letícia dos Santos Aguilera

Ronaldo Sergio de Biasi

DOI 10.22533/at.ed.62221050410

CAPÍTULO 11..... 133

INFLUÊNCIA DA TÉCNICA “TWO STEPS SINTERING” NA REDUÇÃO DA POROSIDADE DAS CERÂMICAS VERMELHAS

André Lucas Reboli Pagoto

Valdi Antonio Rodrigues Junior

DOI 10.22533/at.ed.62221050411

CAPÍTULO 12..... 138

COMPARAÇÃO ENTRE POLI (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) E POLIPROPILENO (PP). POR QUE POLÍMEROS COM ÍNDICE DE FLUIDEZ SIMILARES NÃO APRESENTAM O MESMO DESEMPENHO TÉRMICO E MECÂNICO?

Rogério Massanori Sakahara

Wang Shu Hui

Daniel José da Silva

Luiz Henriques

DOI 10.22533/at.ed.62221050412

CAPÍTULO 13..... 151

UMA SÍNTESE DOS AVANÇOS EM MATERIAIS COMPÓSITOS DE POLIURETANO NA REMOÇÃO DE ÓLEO DA ÁGUA

Karen de França Gonçalves

Luiz Fernando do Nascimento Vieira

Ricardo Pondé Weber

Sergio Neves Monteiro

DOI 10.22533/at.ed.62221050413

CAPÍTULO 14..... 164

FIBRA DE BAMBU: UMA NOVA ALTERNATIVA PARA COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Bárbara Maria Ribeiro Guimarães

Marcelo Barbosa Furtini

Josy Antevêli Osajima

José Benedito Guimarães Junior

DOI 10.22533/at.ed.62221050414

CAPÍTULO 15..... 174

MEMBRANAS DE QUITOSANA-BIOATIVO NATURAL PARA USO POTENCIAL COMO CURATIVOS

Itamara Farias Leite

Wwandson Felipe Wanderley

Alanne Tamize de Medeiros Salviano

DOI 10.22533/at.ed.62221050415

CAPÍTULO 16..... 187

SÍNTESE DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE UMA MEMBRANA BIOLÓGICA

OBTIDA A PARTIR DA FIBROÍNA PRESENTE NO CASULO DO BICHO DA SEDA

Ingrid Russoni de Lima

Mara Carolina do Carmo Paresque

Lucas Furtado Loesh Pereira

Bonifácio de Oliveira Fialho

Heleno Souza da Silva

Renata Antoum Simão

José Adilson de Castro

Gláucio Soares Fonseca

DOI 10.22533/at.ed.62221050416

SOBRE OS ORGANIZADORES200

ÍNDICE REMISSIVO.....201

CAPÍTULO 1

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E PERFIL DE MICRODUREZA DE AÇO API 5L X80 OBTIDO POR PROCESSO TMCR

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 05/01/2021

Cláudio Beserra Martins Júnior

Universidade Federal do Cariri (UFCA), Centro de Ciências e Tecnologia (CCT)
Juazeiro do Norte – CE
<http://lattes.cnpq.br/4414919476503670>

Ana Larissa Soares Cruz

Universidade Federal do Cariri (UFCA), Centro de Ciências e Tecnologia (CCT)
Juazeiro do Norte – CE
<http://lattes.cnpq.br/8948387799925330>

Ermeson David dos Santos Silva

Universidade Federal do Cariri (UFCA), Centro de Ciências e Tecnologia (CCT)
Juazeiro do Norte – CE
<http://lattes.cnpq.br/5128932687931370>

Nicolas Moreira de Carvalho Gomes

Universidade Federal do Cariri (UFCA), Centro de Ciências e Tecnologia (CCT)
Juazeiro do Norte – CE
<http://lattes.cnpq.br/4699827186889924>

Vinicius Pereira Bacurau

Universidade Federal do Cariri (UFCA), Centro de Ciências e Tecnologia (CCT)
Juazeiro do Norte – CE
<http://lattes.cnpq.br/3702118357708912>

Maria das Dores Bandeira Barroso

Universidade Federal do Cariri (UFCA), Centro de Ciências e Tecnologia (CCT)
Juazeiro do Norte – CE
<http://lattes.cnpq.br/0008202075715281>

Rosilda Benício de Souza

Universidade Federal do Cariri (UFCA), Centro de Ciências e Tecnologia (CCT)
Juazeiro do Norte – CE
<http://lattes.cnpq.br/0530533098887803>

Edvânia Trajano Teófilo

Universidade Federal do Cariri (UFCA), Centro de Ciências e Tecnologia (CCT)
Juazeiro do Norte – CE
<http://lattes.cnpq.br/8243151291427201>

RESUMO: A indústria de petróleo e gás natural passa por muitos desafios, dentre eles o transporte destes materiais através de dutos, que são submetidos a ambientes hostis, trazendo riscos ambientais e econômicos. Os aços ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga) de norma API 5L, são os mais empregados no setor. No Brasil, o mais utilizado é o X70, mas um aço de maior resistência, o API 5L X80, obtido pelo processo termomecânico de laminação controlada (TMCR) já vem sendo produzido nacionalmente, porém com qualidade ainda inferior ao que é fabricado no exterior. O presente estudo objetiva traçar o perfil de microdureza e caracterizar microestruturalmente uma amostra de aço API 5L X80 nacional, além de verificar se o mesmo atende à normatização de composição química e limite de escoamento. Os corpos de prova para o ensaio de tração seguiram a norma ASTM 8M. Amostras da chapa foram retiradas na direção transversal de laminação e para a caracterização microestrutural realizou-se o embutimento a quente, seguido por lixamento, polimento e ataque químico com Nital 3%. Para a obtenção

do valor de microdureza Vickers, 60 medidas foram realizadas. Verificou-se que a composição está dentro dos limites normatizados, ultrapassando apenas 0,054% no teor de Mn, e que o limite de escoamento foi superior ao valor mínimo para a categoria do aço estudado que é de 80 ksi. As imagens obtidas por microscopia óptica sugerem uma microestrutura composta por ferrita, perlita e carbonetos, estando estes últimos dispersos de forma heterogênea ao longo da amostra. Quanto ao perfil de microdureza, verificou-se que os valores de dureza próximos às bordas e no centro foram maiores do que em regiões intermediárias. Este fato está em consonância com a maior proporção de carbonetos observado no centro da amostra e um maior encruamento proporcionado nas proximidades das bordas de laminação.

PALAVRAS-CHAVE: Aços ARBL, microestrutura, API 5L, microdureza Vickers.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION AND MICROHARDNESS PROFILE OF API 5L X80 STEEL OBTAINED BY THE TMCR PROCESS

ABSTRACT: The oil and natural gas industry face many challenges, among them the transport of such materials through pipes, which undergo hostile environments, generating environmental and economic risks. The HSLA steel (High Strength Low Alloy) of class API 5L is the most used in the sector. In Brazil, the most utilized class is X70, but an even more resistant steel, the API 5L X80, obtained through a thermomechanical-controlled rolling process (TMCR) is already being produced nationally, however, its quality is still inferior to the ones produced abroad. This study aims to trace the microhardness profile of a sample of national steel class API 5L X80 and characterize it microstructurally, as well as check if it meets the standardization of chemical composition and yield limit. The specimens for the tensile test followed the ASTM 8M standard. Samples of the sheet were taken in the transversal rolling direction and for the microstructural characterization, hot embedding was carried out, followed by sanding, polishing and chemical attack with 3% Nital. In order to obtain the microhardness Vickers value, 60 measurements were taken. It was found that the composition is within the standardized limits, exceeding only by 0.054% in the Mn content, and that the yield limit was higher than the minimum value for the studied steel category, which is 80 ksi. The images obtained through optical microscopy suggest a microstructure composed of ferrite, perlite and carbides, the latter being found dispersed heterogeneously throughout the sample. As for the microhardness profile, it was found that the hardness values close to the edges and in the center were higher than in the intermediate regions. This fact is in line with the higher proportion of carbides observed in the center of the sample and the higher hardening found near the rolling edges.

KEYWORDS: HSLA steels, microstructure, API 5L, Vickers microhardness.

1 | INTRODUÇÃO

Um dos desafios no que diz respeito à extração de petróleo consiste em seu transporte. Visando evitar prejuízos econômicos e ambientais, inúmeros estudos são feitos buscando por materiais com propriedades cada vez melhores e de menor custo, para aumentar a confiabilidade e segurança operacional do transporte por dutos (SOEIRO JUNIOR *et al.*, 2013). Dentre os aços desenvolvidos nesse sentido está o API 5L X80, do

tipo ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga) especificados pelo *American Petroleum Institute* (API) através da norma API 5L (CRUZ *et al.*, 2012), que são aços de baixo carbono, mas que apresentam resistência mecânica superior devido a presença de outros elementos de liga (CALLISTER *et al.*, 2012) e a tratamentos termomecânicos. Os elementos de liga, mesmo em baixa quantidade, conseguem proporcionar um aumento significativo nas propriedades mecânicas, atingindo os valores requeridos pela norma (MONTE, I. R, 2013), sendo que o aumento do teor pode, geralmente, prejudicar a soldabilidade.

O aço API 5L X80 pode ser obtido pelo processo termomecânico de laminação controlada (do inglês *thermomechanical controlled Rolling* - TMCR), que consiste em inicialmente deformar os grãos de austenita do material previamente aquecido em uma temperatura acima da temperatura de recristalização, o que faz com que a estrutura que está sendo deformada origine grãos finos. Em seguida, o metal passa por outro passe de laminação, dessa vez abaixo da temperatura de recristalização, assim, os grãos que vão sendo deformados e se alongando durante a laminação não cristalizam. Durante o resfriamento, essa estrutura de grãos de austenita finos e alongados na direção de laminação vão se transformar em ferrita e perlita, obtendo melhorias nas propriedades de resistência e tenacidade (SILVA, M. C, 2009).

Outra vantagem que pode ser alcançada com a utilização do X80 é a redução da espessura do duto, e conseqüente redução de peso, uma vez que aços com uma resistência superior podem suportar as mesmas pressões internas com uma menor espessura de parede, o que reduz também os custos com transporte e montagem das peças, sem alterar a quantidade de fluido transportada (PEDROSA *et al.*, 2013).

No Brasil ainda não foi implementada a mesma tecnologia de fabricação do aço X80 fabricado no exterior, e para obter o mesmo grau de resistência é utilizado um teor maior de elementos de liga (SOEIRO JUNIOR *et al.*, 2013). Portanto, torna-se bastante importante o estudo do desenvolvimento deste aço no país, assim como estudos para avaliar a qualidade do aço fabricado, no que diz respeito à microestrutura, composição química e propriedades mecânicas.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Como material de estudo utilizou-se uma chapa fornecida pela Usiminas de um aço API 5L X80 obtido pelo processo TMCR, cuja composição química está apresentada na Tabela 1. Os valores na tabela representam a porcentagem em massa de cada componente.

C	Mn	Si	P	S	Al	Nb	V	Ti	Cr	Mo	Cu	B	Ni
0,041	1,654	0,192	0,016	0,005	0,032	0,063	0,031	0,013	0,142	0,212	0,024	0,003	0,023

Tabela 1 - Composição química do aço API 5L X80 estudado. (BRONZEADO NETO, 2018)

Para a determinação de propriedades mecânicas corpos de prova foram usinados da chapa de aço, conforme especificações da norma ASTM 8M e ensaiados sob tração em máquina servo-hidráulica MTS com auxílio de extensômetro.

Para a caracterização microestrutural, uma pequena amostra da chapa de aço foi cortada na direção transversal de laminação, através de uma máquina CUT OFF Arotec COR-40. Em seguida, foi realizado embutimento a quente com baquelite e a peça passou por um lixamento manual com lixas em granulometrias de 80, 120, 240, 360, 500, 600, 800, 1000 e 1200, alternando-se em 90° o sentido da peça. Posteriormente, a peça foi polida em poltriz automática Arotec Aropol 2V, com suspensão de partículas de alumina com granulometria de 1 µm, até ser obtido uma superfície plana e espelhada. Por fim, a amostra foi atacada quimicamente com Nital 3%, pelo método de esfregação com chumaço de algodão, sendo sequencialmente lavada em água corrente e álcool etílico 97%. Sua superfície foi seca com uma corrente de ar quente forçada. Em seguida, a peça foi levada ao microscópio óptico OLYMPUS BX51M, onde foram feitas imagens com aumentos de 50x e 100x da microestrutura do metal.

Para traçar o perfil de microdureza, foi utilizada uma peça embutida de forma similar à utilizada na caracterização microestrutural. O ensaio foi realizado utilizando o microdurômetro digital FM-700 Future Tech para a obtenção dos valores de microdureza Vickers. Para isso, foi aplicado uma carga de 500 gf, no tempo de 15 segundos, com distância entre as endentações de pelo menos 1 mm na direção longitudinal de laminação e de 0,5 mm na direção transversal de laminação. Após cada ensaio, as duas diagonais eram medidas com o auxílio de microscópio digital acoplado ao equipamento, o valor da dureza, na escala HV (Hardness Vickers), era dado diretamente na tela digital do equipamento.

Foram realizadas 60 medidas de microdureza na superfície da amostra, sendo esta dividida em 5 regiões distanciadas transversalmente ao sentido de laminação, conforme ilustrado na Figura 1: PBS (próximo à borda superior de laminação); RIS (região intermediária superior); C (centro); RII (região intermediária inferior); PBI (próximo à borda inferior de laminação). Em cada uma dessas regiões foram realizadas 12 medidas do valor de dureza. Com os valores obtidos, foi plotado um boxplot a fim de fazer uma análise exploratória dos dados. E para analisar comparativamente os resultados, testes de comparação de médias, como o **teste t** e a ANOVA foram aplicados.

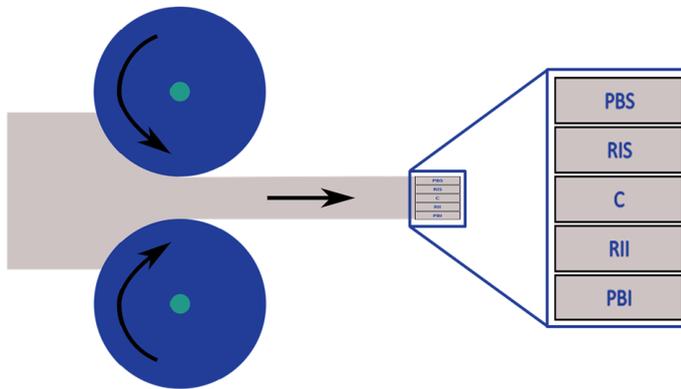


Figura 1 - Ilustração das regiões delimitadas para ensaios de microdureza.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Composição química

Na Tabela 2 pode-se comparar a composição dos aços API 5L X80 normatizado e o analisado no presente estudo. Observa-se que o aço trabalhado apresenta composição dentro dos limites normatizados, exceto quanto ao teor de Mn, ultrapassando 0,054% do valor indicado pela norma. Como o controle de composição não é 100% preciso, supõe-se que o aço possa ter sido fabricado próximo ao limite deste elemento de liga, para compensar a resistência que é menor no aço API 5L X80 fabricado nacionalmente pelo processo TMCR em comparação com o fabricado no exterior pelo processo termomecânico de laminação controlada com resfriamento acelerado (*thermomechanical controlled process*– TMCP). Atualmente, o Brasil ainda não consegue obter o X80 mais robusto fabricado no exterior pelo processo TMCP, de estrutura bainítica, mas obtém um aço de estrutura perlítica em que para alcançar o nível de resistência especificado pela norma, são adicionados maiores teores de elementos de liga.

Vale salientar que não existe uma única composição para os aços X80. Ou seja, com diferentes composições químicas, pode-se obter o mesmo grau de resistência X80. Porém, as composições mais estudadas atualmente para os aços API 5L X80 são ligados principalmente ao nióbio e titânio, com valores menores que 0,1%p de Carbono.

Elementos de Liga	C	Mn	P	S	V +Nb + Ti
X80 estudado	0,041%	1,654%	0,016%	0,005%	0,107%
X80 normatizado	≤ 0,12%	≤ 1,60%	≤ 0,025%	≤ 0,015%	≤ 0,15%

Tabela 2 - Comparação entre aço X80 estudado e normatizado.

3.2 Ensaio de tração

Na Figura 2 está ilustrada a curva tensão x deformação obtida no ensaio de tração dos corpos de prova. Como pode ser observado, a amostra estudada ultrapassa o limite de escoamento mínimo requerido para o aço API 5L X80, que é 80 ksi (aproximadamente 550 MPa). Além disso, nota-se que o aço possui boa tenacidade, propriedade essencial para a aplicação a qual eles serão destinados. A Tabela 3 ilustra os valores médios de limite de escoamento (LE) e limite de resistência (LR) das amostras, bem como a razão entre os dois valores (LE/LR). Sobre a razão LE/LR, Palmer (2008) afirma que seu valor não pode ser muito próximo de 1, uma vez que isso indicaria a redução da capacidade do material em deformar-se plasticamente. Assim, o aço estudado apresenta uma razão LE/LR satisfatória para a aplicação a desejada.

Propriedades	LE (MPa)	LR (MPa)	LE/LR
Valor médio	612 ± 7,778	719 ± 7,071	0,85 ± 0,002

Tabela 3 - Valores médios de limite de escoamento (LE), limite de resistência (LR) e razão entre limite de escoamento e limite de resistência (LE/LR) das amostras de aço API 5L X80.

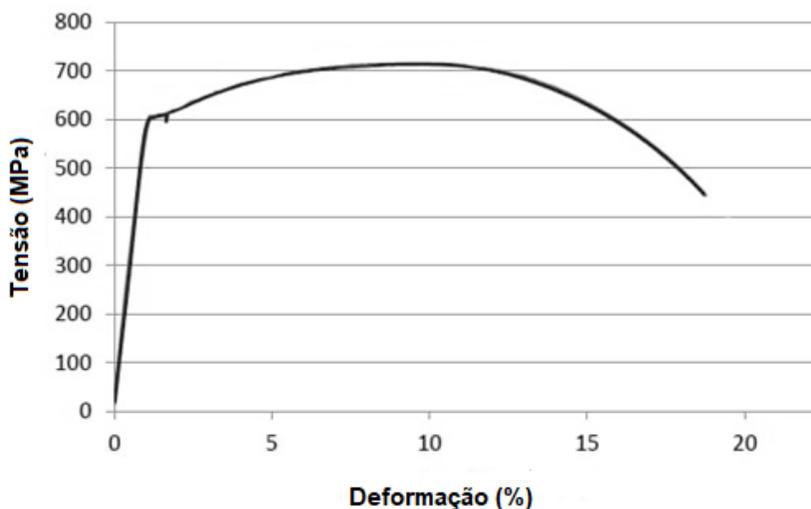


Figura 2 - Curva tensão x deformação de amostras de aço API 5L X80.

3.3 Caracterização microestrutural

Analisando a microestrutura do material disposta na Figura 3, pode-se observar que como esperado, por conta do processamento mecânico ao qual o aço foi submetido, a microestrutura é composta por grãos achatados e orientados na direção de laminação.

Pode-se supor que o aço apresenta regiões de ferrita (regiões mais claras), regiões de ferrita e perlita (regiões um pouco escurecidas) e regiões de carbonetos de elementos de liga como Nb, Ti, V (regiões totalmente escurecidas). Pela micrografia, não é possível observar as lamelas alternadas características da estrutura perlítica. Essa suposição foi feita por conta do processamento termomecânico que induz a formação dessa microestrutura. Porém, a identificação não pode ser feita por conta do baixo teor de carbono na amostra, que pode ter originado lamelas tão pequenas que não foram detectadas com o aumento do alcance da microscopia utilizada.

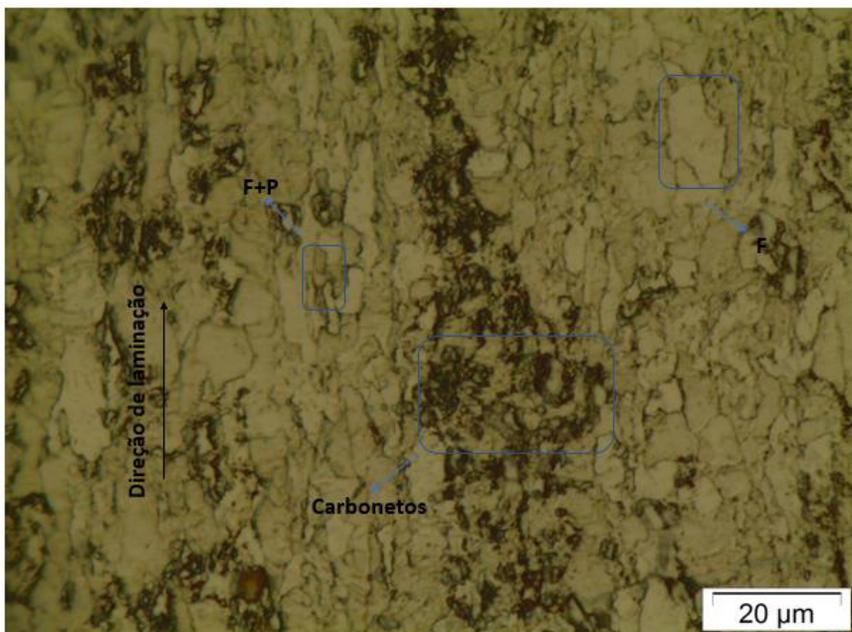


Figura 3 - Microscopia do aço X80 estudado. Aumento de 100x. Reagente Nital 3%

3.4 Perfil de microdureza

Os valores obtidos no ensaio de microdureza *Vickers* para cada região delimitada para as amostras estão exibidos no gráfico da Figura 4. No processo de laminação, o esforço mecânico sofrido pela peça vai sendo reduzido da superfície para o centro, assim, era de se esperar que o valor de dureza acompanhasse essa mesma lógica, uma vez que quanto maior o esforço sofrido, maior a deformação sofrida pela região e, conseqüentemente, maior o endurecimento por encruamento. Analisando os valores médios das medidas apresentados no gráfico, inicialmente, ao se afastar da superfície (regiões PBS e PBI), de fato, houve uma redução de dureza (regiões RIS e RII). Porém, ao se alcançar regiões

próximas do centro da amostra (Região C), o valor de dureza sofreu um efeito contrário. Na tentativa de tentar elucidar essa discrepância, foram feitas análises estatísticas dos dados obtidos, como também análises microscópicas com menor aumento, para observar a microestrutura em uma região próxima e afastada do centro da amostra, as quais serão mostradas adiante.

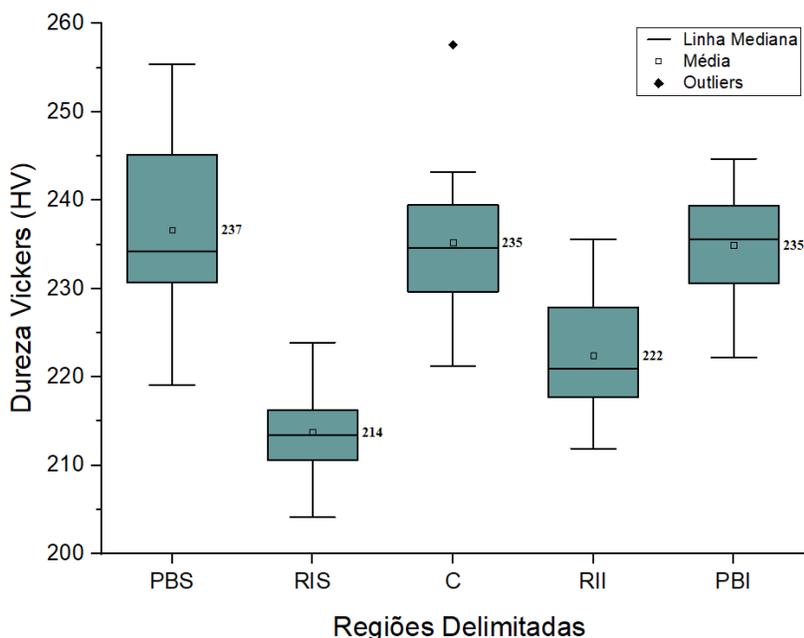


Figura 4 - Perfil de microdureza do aço API 5L X80 por regiões delimitadas: PBS (próximo à borda superior de laminação); RIS (região intermediária superior); C (centro); RII (região intermediária inferior) e PBI (próximo à borda inferior de laminação).

Analisando estatisticamente, ao observar o boxplot da Figura 4, pode-se notar que a região PBS apresentou uma maior quantidade de medidas (66,7%) na faixa de 215 a 240HV em comparação às outras regiões, enquanto a RIS exibiu maior número de medidas (75%) entre 200 e 215HV. As áreas RII e PBI apresentaram maior acúmulo de medidas nas faixas de 210 a 225 (com 66,7%) e 220 a 240 (com 83,3%), respectivamente. Na região central (C), 50% das medidas se deram em torno de 230 a 235HV, sem grandes variações. No entanto, vale ressaltar que tal região apresentou um ponto outlier, ou seja, um dado distante dos outros observados. Esse valor díspar pode ser justificado pela sua medição em uma região com maior saturação dos carbonetos, resultado possível por variações de processamento que resultam em um material não homogêneo.

As durezas medianas para as regiões PBS, RIS, C, RII e PBI são dadas como

234,2HV, 213,5HV, 234,6HV, 220,9HV e 235,6HV, respectivamente. A mediana é o valor mais representativo dos dados em estudo, uma vez que não apresenta grande influência de valores que se distanciam da realidade do conjunto, como ocorre na média, levando a conclusões distorcidas. As medições destacadas indicam como mais frágeis, em função da elevada dureza expressa pelo conjunto, as regiões PBS, C e PBI.

Em concordância com os dados supracitados, podemos constatar que a maioria das regiões apresenta dados assimétricos, sendo o conjunto das regiões PBI e C, assimétricos para baixo, ou seja, as medições destas são mais dispersas abaixo da mediana. Fato que não acontece nas regiões PBS e RII que tem as medições mais dispersas acima da mediana. A região RIS apresenta um conjunto de dados simétricos.

As distâncias interquartílicas são de 14.45, 5.65, 9.85, 10.15 e 8.8 para as regiões PBS, RIS, C, RII e PBI, respectivamente. Todos os dados apresentam considerável dispersão, exibindo a região PBS a maior delas e a região RIS, a menor. Tal dispersão de dados é explicada pela não uniformidade de composição na peça, resultando em regiões mais ricas de carbono e em outras mais pobres, o que influencia diretamente em seus valores de dureza.

Ainda acerca do boxplot, pode-se observar certa similaridade entre algumas regiões quanto à dureza. Com o intuito de verificar se há, em média, diferença estatisticamente significativa para as diferentes durezas, foi empregado o teste ANOVA de comparação de médias. Antes de aplicar a ANOVA, devemos saber se os dados seguem uma distribuição normal. Para isso, foi aplicado o teste de normalidade de *Shapiro-Wilk*, verificando que de fato os dados de todas as regiões seguem uma distribuição normal. Adotando um nível de significância de 5%, e com $p\text{-valor} = 6,08237e^{-10}$, a hipótese de igualdade das médias é rejeitada.

No entanto, algumas regiões apresentam médias semelhantes. Para uma maior compreensão dessas, comparou-se as regiões, duas a duas, utilizando o *teste t*, com resultados expressos na Tabela 4.

<i>p-valor</i>	PBS	RIS	C	RII	PBI
PBS	-	$3,3162e^{-9}$	0,6578	$5,4722e^{-5}$	0,60364
RIS		-	$1,7763e^{-8}$	0,0102	$2,3708e^{-8}$
C			-	$2,4025e^{-4}$	0,9391
RII				-	$3,0781e^{-4}$
PBI					-

Tabela 4 - Tabela de *teste t* para as regiões delimitadas na amostra de aço API 5L X80.

Para nível de significância de 5%, existe diferença significativa para todas as regiões, exceto PBS x C, PBS x PBI e C x PBI. As regiões PBS e PBI de fato devem apresentar similaridade, uma vez que ambas foram sujeitas a deformações maiores pela maior proximidade dos cilindros de laminação. A região central é comparada estatisticamente com as regiões superficiais (PBS e PBI) apresentando também similaridade, o que não era esperado. Nesse contexto, fez-se necessário realizar novas análises microscópicas, com menor aumento, para observar a microestrutura em uma região próxima e afastada do centro da amostra, em busca de diferenças para explicar este fato. Os resultados são mostrados nas Figuras 5 e 6.

Analisando as Figuras 5 e 6 pode-se notar que próximo ao centro da amostra há uma maior concentração de carbonetos, o que é apontado como a causa do aumento de dureza nesta região. A mesma situação foi também abordada por (SANT'ANNA, 2006) e (OGATA, 2009), que em seus trabalhos observaram na região central da chapa, uma linha de segregação. A aglomeração de carbonetos pode ser prejudicial à tenacidade do material, uma vez que estes tendem a facilitar a evolução de uma eventual trinca.

O que pode ter ocasionado essa concentração maior na região central é o fato de que o resfriamento é mais lento no centro do que próximo às superfícies, o que pode ter levado essa região a experimentar um maior intervalo de tempo em temperaturas que favorecessem a precipitação desses carbonetos. Pinto(2011) indica que essa segregação, surge como um problema de qualidade associado ao processo de fundição e solidificação da chapa. Segundo Bhadeshia (1998), a linha de segregação central em aços microligados pode ter relação direta a variação de teor de Mn, uma vez que a ferrita se forma primeiro em regiões empobrecidas desse elemento, resultando em uma maior concentração de carbono na região Austenítica rica em manganês. Outra teoria é que durante o processo de laminação, esses carbonetos foram sendo “empurrados” para o centro da amostra através dos esforços aplicados pelos cilindros laminadores.

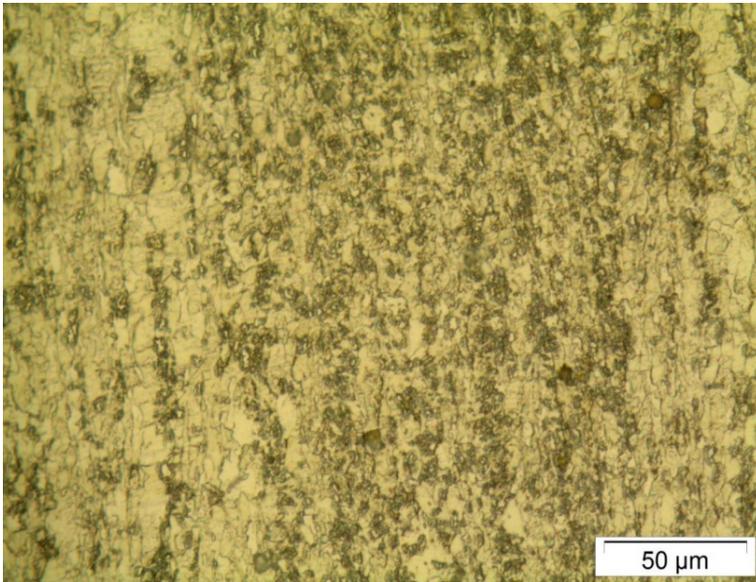


Figura 5 - Imagem microscópica próxima ao centro da amostra. Aumento de 50x.

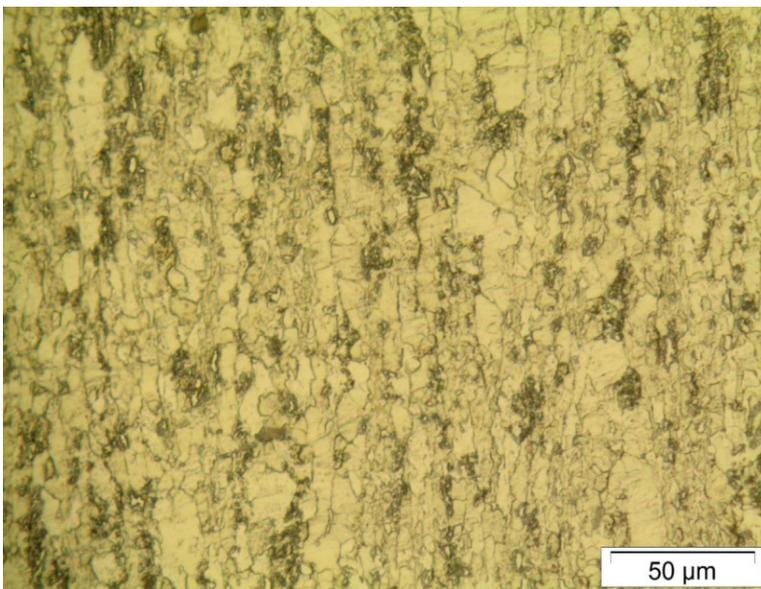


Figura 6 - Imagem microscópica afastada do centro da amostra. Aumento de 50x.

4 | CONCLUSÕES

A análise química do aço API 5L X80 estudado indicou que o elemento manganês ultrapassou um pouco o teor máximo esperado. Os demais componentes da liga atenderam às recomendações da norma regulamentadora. O ensaio mecânico comprovou que o aço de

fato pode ser enquadrado na categoria X80, por apresentar limite de escoamento maior do que 80 Ksi. Além disso, o aço apresentou uma razão LE/LR considerada satisfatória. Com a análise da microestrutura, foi possível observar a presença de grãos achatados, o que é esperado para aços laminados, como também supor que o aço apresenta a microestrutura composta por vários carbonetos dispersos em uma matriz de ferrita e perlita, condizente com o processo TMCR ao qual ele foi submetido. O perfil de dureza mostrou que o valor de dureza próximo às bordas e no centro é maior do que em regiões intermediárias. Este fato está em consonância com a maior proporção de carbonetos no centro da amostra e maior encruamento próximo às bordas. A alta aglomeração de carbonetos na região central da amostra pode resultar na diminuição das propriedades de tenacidade do aço, uma vez que há possibilidade de atuarem como um caminho facilitador de propagação para eventuais trincas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) pela colaboração na realização dos ensaios.

REFERÊNCIAS

ASTM E 8M-04, **Standard Test Method for Tension Testing of Metallic Materials [Metric]**, U. S. A, 2004.

BHADESHIA, H. K. D. H. **Alternatives to the Ferrite-Pearlite Microstructures**. Materials Science Forum, Vols 284-286, p. 39-50, 1998.

BRONZEADO NETO, E. **Avaliação de Tenacidade à Fratura de Juntas Soldadas do Aço API 5L X80 Utilizando Processos Manual e Robotizado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2018.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 8 Ed, 2012.

CRUZ, C. M.; MORILLA, J. C. **Aços de Alta Resistência e Baixa Liga em Oleodutos e Gasodutos**. Science and Technology, Santa Cecília, v. 1, n. 1, p. 20-24, 2012.

MONTE, I. R. **Caracterização Microestrutural do Aço API 5L X65 Soldado por Feixe de Elétrons com Diferentes Aportes Térmicos**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Programa de pós-graduação em Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo. Lorena, 2013.

MOOJEN, R. G.; MACHADO, I. G.; MAZZAFERO, J. A. E.; GONZALEZ, A. R. **Efeitos da Taxa de Resfriamento na Soldagem de Aço API 5L-X80**. Soldagem & Inspeção, v. 20, n. 1, p. 68-80, 2015.

OGATA, P. H., **Caracterização microestrutural do aço para tubo API 5L - X65 em diferentes regiões da chapa como laminada e após austenitização e resfriamento sob diversas taxa de resfriamento**. 2009. 122p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica - USP, São Paulo, 2009.

PALMER, A. C.; KING, R. A. **Subsea Pipeline Engineering**. PennWell Books, 2 Ed, 2008.

PEDROSA, I. R. V.; CASTRO, R. S.; YADAVA, Y. P.; FERREIRA, R. A. S. **Study of Phase Transformation in API 5L X80 Steel in Order to Increase its Fracture Toughness**. Materials Research, v. 16, n. 2, p. 489-496, 2013.

PINTO, F.C. **Caracterização mecânica e microestrutural do aço API 5L - X65 soldado por feixe de elétrons**. 2011. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de Lorena, EEL-USP, 2011. p.121.

SANT'ANNA, P. C., **Influência de tratamentos intercríticos na microestrutura e propriedades mecânicas do aço API 5L-X65**. 2006. 147p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2006.

SILVA, M. C. **Determinação experimental da tenacidade à fratura da zona termicamente afetada de junta soldada de aço API 5L X80**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Naval e Oceânica). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

SOEIRO JUNIOR, J. C.; ROCHA, D. B.; BRANDI, S. D. **Uma Breve Revisão Histórica do Desenvolvimento da Soldagem dos Aços API para Tubulações**. Soldagem & Inspeção, v. 18, n. 2, p. 176-195, 2013.

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SOLDAGEM NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURA DO AÇO SAE 1035 PELO PROCESSO GMAW

Data de aceite: 01/04/2021

Charlon Widson Leite Costa

Universidade do Estado do Amazonas – UEA
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/7847124193712877>

José Costa de Macêdo Neto

Universidade do Estado do Amazonas – UEA
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/7868540287547126>

Adalberto Gomes de Miranda

Universidade do Estado do Amazonas – UEA
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/0031798088948641>

Luiz Antônio de Verçosa

Universidade do Estado do Amazonas – UEA
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/201311730320791>

RESUMO: O presente trabalho objetiva-se em realizar uma avaliação das propriedades mecânicas e microestrutural no cordão de solda do conjunto de suspensão para motocicletas de baixa cilindrada, estudando a influência na alteração dos parâmetros de corrente no processo de soldagem *Gas Metal Arc Welding* (GMAW). O processo MAG é um dos processos de soldagem mais utilizados na indústria atualmente, devido a sua importância na fabricação, caracterizando-se a necessidade de garantir boa qualidade dos cordões de solda, como em navios, pontes, máquinas de construção e componentes para motocicletas. O processo de soldagem GMAW

é caracterizado por uma forte interdependência dos parâmetros operacionais e uma grande sensibilidade a variações destes, podendo causar variações nas propriedades mecânicas e microestruturais do referido cordão. Foram estudados os seguintes parâmetros no processo de soldagem, em um local de alta sollicitação mecânica, variando os valores de corrente: 210A; 220A e 230A, com gás de proteção 100% CO₂. Para a avaliação dos diferentes parâmetros de corrente utilizados no componente da suspensão, foram realizados ensaios mecânicos de tração e compressão; análise dimensional no cordão de solda para verificação da penetração da solda e mapeamento de microdureza na área termicamente afetada ZAC, com intuito de monitorar a modificação microestrutural da solda.

PALAVRAS-CHAVE: Soldagem MIG. Penetração de solda. Microestrutural.

INFLUENCE OF VARIATION OF WELDING PARAMETERS ON MECHANICAL PROPERTIES AND MICRO-STRUCTURE OF SAE 1035 STEEL BY THE GMAW PROCESS

ABSTRACT: The present work aims to carry out an evaluation of the mechanical and microstructural properties in the weld cord of the suspension assembly for low displacement motorcycles, studying the change of the current parameters in the welding process Welding with metallic gas arc (GMAW). The MAG process is one of the most widely used welding processes in the industry today, due to its importance in manufacturing, characterized by the need to ensure the good quality of the weld beads, as in ships, bridges,

construction machines and motorcycle components. The GMAW welding process is adapted by a strong interdependence of the operational parameters and a great sensitivity to variations in them, which can cause changes in the mechanical and microstructural properties of the aforementioned bead. The following parameters were studied in the welding process, in a place of high mechanical stress, varying the current values: 210A; 220A and 230A, with 100% CO₂ shielding gas. For the evaluation of the different current parameters used, no suspension components, mechanical tests of traction and compression were performed; dimensional analysis in the weld bead to verify the penetration of the weld and mapping of microhardness in the thermally affected area ZAC, in order to monitor the microstructural modification of the weld.

KEYWORDS: MIG welding. Weld penetration. Microstructural.

1 | INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, a soldagem provou ser um método eficaz de união de metais. A sua viabilidade financeira se torna ideal para instalações de dutos e tubulações soldadas em campo para o transporte de óleo, gás, derivados de petróleo e indústrias automobilísticas em geral [1]. No setor automotivo marcas como *Lamborghini*, *Bac Mono* e *Ariel* fabricam partes das estruturas de seus automóveis com tubos metálicos. Em todas as marcas existem conjuntos de tubos em formato de treliças, sendo necessário soldá-los para obtenção de seu formato final. As motocicletas possuem componentes que utilizam tubos metálicos como parte de sua estrutura base. No Brasil, somente no ano de 2017, foram vendidas 814.573 motocicletas, com uma frota atual de 26.159.702, representando grande fatia do mercado e indicando sua importância no desenvolvimento da indústria nacional [2].

Devido à grande aplicação do processo de soldagem, especificamente o aço SAE 1035, há a necessidade de conhecer melhor o comportamento mecânico da junta soldada nesse material. Os tipos e parâmetros de processos de soldagem tem efeito significativo na microestrutura e comportamento mecânico do material. Portanto, deve ser dada maior atenção para estas regiões, uma vez que influenciam o pleno funcionamento mecânico para o produto final, dentro de um determinado período de tempo estipulado pelo fabricante sem que ocasione algum tipo de ruptura ou deformação [3]. Durante a soldagem com elevado aporte térmico, regiões do metal de base próximas ao cordão de solda são expostas a elevadas temperaturas (~1350 °C) e seguidas por uma relativa baixa velocidade de resfriamento [4,5,6]. Como consequência, a Zona Afetada pelo Calor (ZAC), próxima à linha de fusão, é sujeita a um elevado crescimento do grão da austenita e durante o resfriamento, ocorrem transformações que resultam na formação de constituintes frágeis e de alta temperatura de transformação. Nessa região da ZAC, denominada de Grãos Grosseiros (GGZAC), em um aço estrutural convencional submetido a elevado aporte de calor, geralmente são observados constituintes como a ferrita de contorno de grão (FC) e a de segunda fase alinhada (FS), com uma quantidade considerável do constituinte MA (Martensita/Austenita) [7-10].

O gás de proteção utilizado no processo GMAW, afeta as propriedades da solda e determina o formato do cordão de solda [33]. Dependendo do tipo de transferência metálica, o gás de proteção interage com maior ou menor intensidade com o arame eletrodo, podendo alterar as propriedades mecânicas e principalmente a qualidade do cordão solda. O dióxido de carbono (CO_2) é o que apresenta menor custo entre os tipos de gases de proteção de solda e é o mais utilizado na soldagem MIG/MAG em aço com transferência por curto-circuito [34]. O CO_2 se dissocia no arco para formar CO e O, sendo o efeito global o de gerar uma proteção oxidante [11]. Já o argônio (Ar) é um gás inerte que apresenta baixo potencial de ionização, baixo potencial de oxidação e baixa condutividade térmica.

A alta densidade do argônio, em comparação com os outros gases (1,38 em relação ao ar), promove uma maior eficiência de proteção, porque o Ar, facilmente substitui o ar em torno da solda. Por ser um gás inerte a proteção à base de argônio promove retenção de elementos de liga no cordão de solda, deixando o cordão de solda livre de inclusões, melhorando as propriedades mecânicas [12]. Além disso, facilita a abertura do arco, melhora a estabilidade em baixas correntes, além de permitir transferência “*spray*”. A qualidade do cordão de solda conseguido pelos processos MIG/MAG é influenciada por alguns parâmetros, tais como intensidade de corrente, tensão e comprimento do arco, velocidade de soldagem, “*stick-out*”, gases de proteção, diâmetro do eletrodo e posição da tocha, seus tipos e vazão [13].

Através da grande aplicação do processo de soldagem GMAW nas indústrias automotivas, faz-se necessário o conhecimento profundo das propriedades mecânicas e metalúrgicas de juntas soldadas, além da necessidade de apresentar um controle dos parâmetros de soldagem para garantir aportes térmicos controlados, a fim de que as propriedades mecânicas não sejam comprometidas [14].

Este trabalho objetiva-se em realizar uma análise comparativa dos resultados encontrados nos ensaios de tração, compressão, líquido penetrante, microdureza e penetração de juntas soldadas pelo processo GMAW do componente de suspensão de motocicletas de 150cc utilizando diferentes correntes elétricas.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

As juntas soldadas analisadas foram da coluna de direção, componente da suspensão dianteira da motocicleta 150cc, Figura 1 (a, b). A mesa inferior é composta no aço SAE 1035 e o tubo da coluna do material STAM390G, similar ao SAE 1020, Tabela 1. O arame ou metal de adição (MA) utilizado foi o Belgo Bekaert [36], sendo na classificação comercial o BME-C4 (Norma AWS A5.18 - ER70S-6) de 1,2 mm de diâmetro cuja composição química nominal é dada pelo fabricante na Tabela 2.



Figura 1. a) Coluna de direção – Componente do sistema de suspensão dianteira, b) Mesa inferior.

Fonte: Autor (2019)

A Tabela 1 mostra a composição química da junta soldada, de aço SAE 1035 da mesa inferior e tubo da coluna do material STAM390G, de aços carbono em geral, do fabricante [36].

SAE 1035	
Carbono (C)	0.31 - 0.38
Manganês (Mn)	0.60 - 0.90
Silício (Si)	0.50 máx.
Fósforo (P)	0.04 máx.
Enxofre (S)	0.05 máx.
STAM 390G	
Carbono (C)	0.25 máx.
Manganês (Mn)	0.30 - 0.90
Silício (Si)	0.35 máx.
Fósforo (P)	0.035 máx.
Enxofre (S)	0.035 máx.

Tabela 1. Composição química da junta soldada.

Fonte: Belgo Bekaert (2018)

Conforme o fabricante [36], os arames BME-C4 são os mais versáteis para utilização em processos de soldagem de MIG/MAG para os aços ao carbono, apresentando sua composição química percentual (Tabela 2), seguindo a Norma AWS A5.

Composição Química (%)	
Carbono (C)	0.06 - 0.15.
Manganês (Mn)	1.40 - 1.85
Silício (Si)	0.80 - 1.15
Fósforo (P)	0.025 máx.
Enxofre (S)	0.0035 máx.
Cobre (Cu)	0.5 máx

Tabela 2. Arame BME-C4 (Norma AWS A5 - ER70S-6).

Fonte: Belgo Bekaert (2018)

2.2 Procedimentos de Soldagem

As juntas foram preparadas, conforme parâmetros já estabelecidos no processo de produção dos componentes, Tabela 3. Com objetivo verificar o efeito da variação dos parâmetros nas juntas, foram empregadas três variações na corrente (A), utilizando para soldagem um inversor de frequência, modelo DM-350, fabricante DAIHEN Corporation.

Amostras	Gás	Tensão (V)	Corrente (A)	Stick-out (mm)	Vazão (L/min.)
1	100% CO ₂	23±3	190	13±3	17±3
2			205		
3			211		

Tabela 3. - Parâmetros de Soldagem e Gases de Proteção

Fonte: Autor (2019)

2.3 Ensaios Mecânicos e Metalográficos

Os ensaios destrutivos são realizados sobre as peças produzidos em conformidade com a norma associada ao procedimento interno (20209-AAY-00-00 SPEC WELDING). Estes testes foram conduzidos com o objetivo de qualificar o procedimento de soldagem e o soldador e, eventualmente, realizar o controle de qualidade dos materiais, recorrendo a

ensaios mecânicos e metalográficos [15]. Idealmente, realizar estes testes na peça seria a melhor forma de garantir a qualidade da junta soldada; porém, uma vez que a capacidade de uma peça realizar a sua função é destruída com a realização destes ensaios, o custo e a dificuldade de realizar uma cópia da peça, torna esta situação impraticável e, por isso, é desejável que os componentes sejam produzidos com o maior rigor possível de modo a estabelecer uma relação com a peça. Os ensaios de tração e compressão foram realizados utilizando a próprias peças, com intuito de analisar resistência do cordão de solda, seguindo como referente a especificação técnica 20209-AAY-00-00 SPEC WELDING. Como não ocorreu a fratura do cordão de solda nas peças analisadas, devido a limitação na capacidade da máquina universal de ensaio, eletromecânica, fabricante Instron, modelo 5582, capacidade de 100kN, realizou-se após ensaios mecânicos o teste não destrutivo de líquido penetrante, modelo SKL-WP, fabricante Magnaflux, visando detecção de possíveis descontinuidades superficiais no cordão de solda.

As observações nas microestruturas presentes na região do cordão de solda, análise de penetração da solda e mapeamento de microdureza de cada região da junta soldada, foram realizadas em um microscópio metalográfico digital Keyence, modelo: VHX-700, Figura 2, com utilização do software VHX-H3M3 – Keyence.



Figura 2. Microscópio digital metalográfico.

Fonte: Autor (2019)

Foi utilizado a máquina de medir microdureza Mitutoyo, modelo: HM-100, com software de medição AVPAK V.3.0, com lente objetiva de 500X, foi utilizada a escala microdureza HV0.3, Figura 3. Para análise da penetração mínima de solda, utilizou-se a especificação técnica 20209-AAY-00-00 SPEC WELDING (Figura 4).



Figura 3. Máquina de medir dureza.

Fonte: Autor (2019)

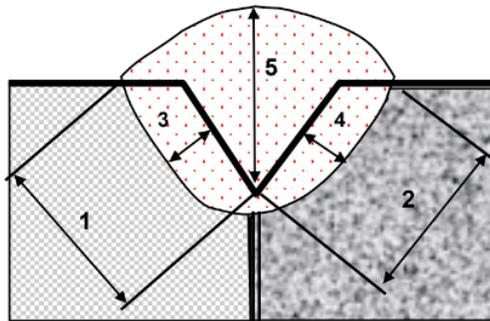


Figura 4. Análise de penetração da solda.

Fonte: Autor (2019)

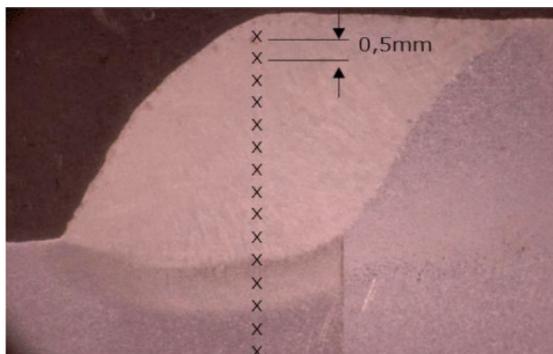


Figura 5. Mapeamento de microdureza da solda.

Fonte: Autor (2019)

O mapeamento de dureza na zona afetada pelo calor (ZAC), utilizou-se a Norma JIS Z 3101:1990- Testing method of maximum hardness in weld heat-affected zone (Figura 5).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ensaios Mecânicos

A Figura 6 mostra os resultados dos ensaios de tração e de compressão da junta soldada da coluna de direção, da suspensão dianteira da motocicleta 150cc.

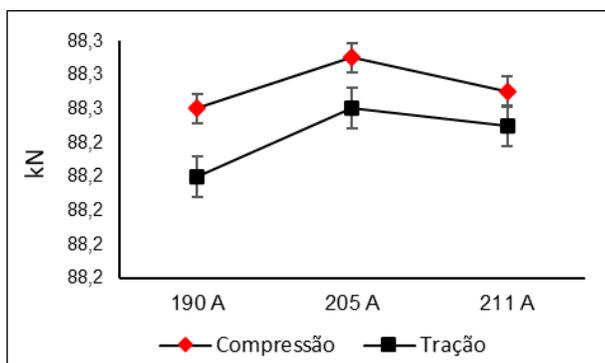


Figura 6. Ensaio de tração e compressão com a variação da corrente.

Fonte: Autor (2019)

Na comparação dos resultados da Figura 6, observa-se que as amostras de junta soldada passaram pelos ensaios de tração e compressão, seguindo os aumentos de intensidades de correntes, 190 A, 205 A e 211 A, em que a tração, para cada intensidade de corrente aplicada, a tensão variou entre 88,2 a 88,3 kN de seu limite de escoamento até 88,25 kN, sem haver ruptura. Na compressão, a tensão se manteve 88,3 kN de seu limite de escoamento, sem haver ruptura. Isto ocorreu devido a vários procedimentos de soldagem, mantendo os materiais da junta de soldagem e alterando apenas o valor da corrente com objetivo de verificar o comportamento da ZAC. No ensaio realizado, não teve o objetivo de comprovar a integridade do cordão de solda, pois a máquina de ensaio utilizada tem uma capacidade de 100 kN. Nenhuma das amostras analisadas sofreram fratura, porém, observou-se que todas atingiram a especificação mínima de 34 kN, conforme 20209- AAY-00-00 SPEC WELDING.

Foi utilizado a inspeção por Líquidos Penetrantes com intuito de analisar descontinuidades no cordão de solda após realização de esforços estáticos de tração e compressão [27]. Através da inspeção visual da junta soldada Figura 7, é possível perceber que nenhuma descontinuidade no cordão de solda foi encontrada após a realização dos

ensaios. É importante destacar uma maior qualidade desta solda, mesmo sem a ocorrência de fratura nos ensaios [28].

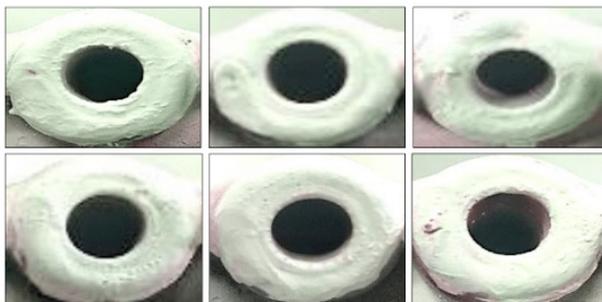


Figura 7. Ensaio de líquido penetrante nos cordões de solda.

Fonte: Autor (2019)

Pelo perfil da microdureza mostrado na Figura 8, pode-se observar duas regiões com diferentes valores de microdureza. O MA obteve uma média de 24 HRC. Na ZAC com microdureza máxima de 41,2 HRC e o (MB), não afetado termicamente pelo calor com dureza média similar ao (MA) 24 HRC, com indentações distanciadas a 0,5mm conforme demonstrado na Tabela 4.

LOCALIZAÇÃO	VARIÇÃO DA CORRENTE			DESLOCAMENTO (mm)
	211	205	190	
METAL DEPOSITADO	24,7	23,7	23,9	0,1
	24,1	23,2	23,5	0,5
	23,0	23,8	24,6	1,0
	24,7	23,7	25,6	1,5
	24,9	24,2	24,1	2,0
	24,6	24,1	24,5	2,5
	23,4	26,1	23,5	3,0
	24,3	24,8	23,3	3,5
	24,1	24,4	23,2	4,0
	25,0	23,3	24,5	4,5
Média	24,3	24,1	24,1	-
Desv. Pad.	0,64	0,83	0,75	-
ZTA	41,2	34,7	35,4	5,0
	26,8	26,6	25,2	5,5
Média	34,0	30,7	30,3	-
Desv. Pad.	10,18	5,77	7,21	-
METAL BASE	24,2	24,8	24,6	6,0
	24,1	24,4	23,8	6,5
	22,7	23,7	23,4	7,0
Média	23,7	24,3	23,9	-
Desv. Pad.	0,80	0,57	0,63	-

Tabela 4- Mapeamento de dureza.

Fonte: Welding (2010)

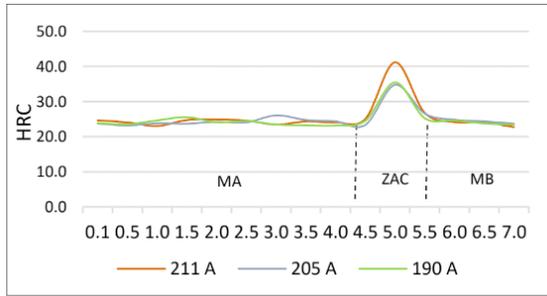


Figura 8. Mapeamento de microdureza do cordão de solda.

Fonte: JIS Z 3101

No aço, a formação de uma zona termicamente afetada (ZAC) com alta dureza se deve à formação de bainita. Esta região do aço teria sido austenitizada com baixa temperatura de austenitização durante a deposição da solda e, durante o resfriamento, teria dado origem a uma estrutura bainítica muito refinada ou martensítica, de elevada dureza. A Figura 10 apresenta a microestrutura martensítica formada na ZAC do substrato. [29-31]. Faz-se necessário analisar uma aplicação, como o tratamento térmico para alívio de tensões na ZAC, visando uma melhor resposta aos esforços cíclicos que o componente de motocicleta pode sofrer durante o uso [32].

3.2 Caracterização Microestrutural

Nesta seção são apresentadas as imagens feitas por microscópio metalográfico digital das regiões do metal de base, da ZAC e do Metal de solda. Para a classificação das microestruturas foi utilizado o sistema do Instituto Internacional de soldagem (IWE). As Figuras 9, 10 e 11 mostram as microestruturas das três regiões de interesse da junta soldada: metal base (MB), zona termicamente afetada (ZAC) e metal de adição (MA) para mesa inferior (SAE 1035).

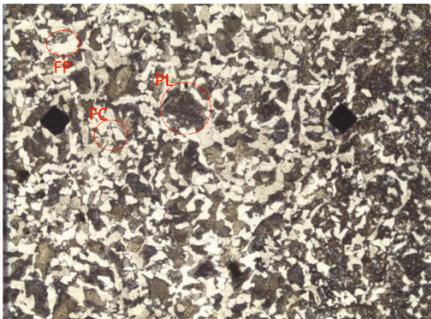


Figura 9. Metal Base: Mesa inferior (SAE 1035), Ataque Nital 2%. Aumento 500X.

Fonte: Autor (2019)



Figura 10. ZAC: Mesa inferior (SAE 1035), Ataque Nital 2%. Aumento 500X.

Fonte: Autor (2019)



Figura 11. Metal de adição: ER70S-6, Ataque Nital 2%. Aumento 500X.

Fonte: Autor (2019)

A microestrutura encontrada no MB consiste primordialmente em ferrita primária intragranular “FP”, ferrita primária de contorno de grão “FC” e perlita “PL”. Ao mesmo tempo a microestrutura predominante nessa área é martensita “MT”. No aço, a formação de uma zona termicamente afetada (ZAC) com alta dureza se deve à formação de bainita ou martensita. Esta região do aço teria sido austenitizada com baixa temperatura de austenitização durante a o processo e soldagem e, durante o resfriamento, teria dado origem a uma estrutura martensítica de elevada dureza. A Figura 10 apresenta a microestrutura martensítica formada na ZAC [26].

No MA apresenta o constituinte ferrita acicular “FA” r é favorecida pela presença de precipitados e, particularmente, de numerosas inclusões resultantes da presença de oxigênio, em geral, em teores superiores aos do metal base [35]. Isso caracterizaria uma reconhecida capacidade desse constituinte em contribuir para a melhoria da tenacidade ao impacto do metal de solda [21-24]. Notadamente, devido ao seu pequeno tamanho de grão e aos contornos de alto ângulo que consomem mais energia na propagação de trinca antes da fratura [24]. O desempenho do metal de solda depende de sua microestrutura, à qual é influenciada pela composição química e parâmetros de soldagem [25].

3.3 Análise de Penetração da Solda

A Tabela 4 apresenta os resultados das dimensões encontradas na junta após o processo de soldagem. A Figura 3 mostra as dimensões realizadas com utilização do microscópio digital. A análise dimensional foi realizada visando atendimento da especificação técnica 20209-AAY-00-00 SPEC WELDING, conforme mostrado na Figura 12 (a, b, c).

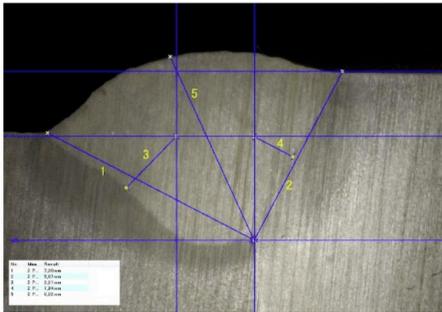


Figura 12. (a)- Dimensionamento da penetração de solda com 190A.

Fonte: Autor (2019)

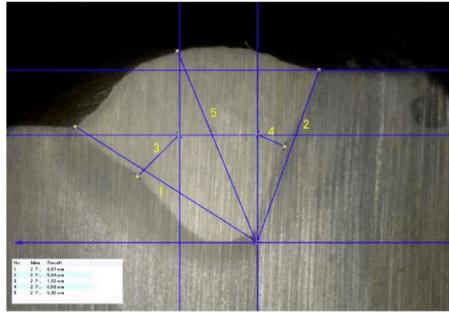


Figura 12. (b)- Dimensionamento da penetração de solda com 205A.

Fonte: Autor (2019)

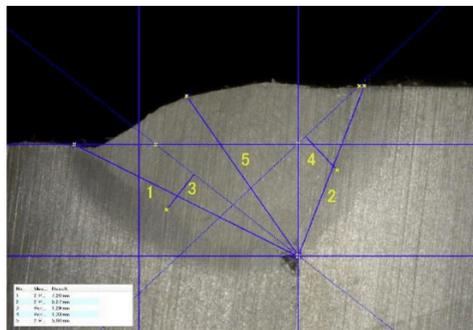


Figura 12. (c)- Dimensionamento da penetração de solda com 211A.

Fonte: Autor (2019)

Conforme mostrado na Figura 12 (a, b, c). tem-se que todas as cotas dimensionadas atenderam as especificações mínimas quando comparadas com as medidas padrão da Tabela 5.

PADRÃO *	Tabela 5 - Dimensões da penetração da solda.						
	Pos.	Resultado 190 A	Resultado 205 A	Resultado 211 A			
1	1	5,09	min	1	5,21	5,62	6,21
2	2	5,09	min	2	5,34	5,69	6,18
3	3	0,45	min	3	0,95	1,05	1,23
4	4	0,45	min	4	0,88	1,02	1,32
5	5	5,4	min	5	5,51	5,62	5,88

Tabela 5- Dimensões da penetração da solda.

Fonte: Welding (2010).

4 | CONCLUSÃO

Baseado nos resultados obtidos a partir da análise dos ensaios de tração, compressão, líquido penetrante, microdureza e penetração de solda, pode-se concluir que:

- A variação dos valores de corrente com o intuito de controlar o aporte térmico na soldagem GMAW com gás de proteção ativo, atendeu o limite de resistência mínimo (34 kN) estabelecido na especificação técnica;
- Mesmo sem a possibilidade de analisar a fratura da solda, verificou-se presença de descontinuidades através no ensaio de líquido penetrante, observando-se que não houve anomalia no cordão de solda;
- Verificou-se na região da solda a presença de martensita nas regiões da ZAC, caracterizando que região do aço teria sido austenitizada com baixa temperatura de austenitização durante a o processo e soldagem. Um tratamento térmico para alívio de tensões na ZAC seria uma das opções para adotar;
- As dimensões das penetrações variaram um pouco, porém, dentro do especificado.

REFERÊNCIAS

[1] SGOBBI, A. A., NEVES M. D. M. **Uma Comparação Entre Os Processos De Soldagem Smaw E FCAW-S Em Tubulações API 5L Grau B Soldadas Em Campo**. Revista Sobrebas, v10, n110, 2015.

[2] ABRACICLO. **Associação Brasileira de Fabricantes de Motocicletas, ciclomotores, Motonetas, Bicicletas e Similares**. Disponível em <https://www.abraciclo.com.br/site/>. São Paulo: 2017. Acesso em 08/11/2019.

[3] MODENESI, P. J. **Soldabilidade de algumas ligas metálicas**. Minas Gerais: UFMG, 2011. 26p. Disponível em: <<http://demet.eng.ufmg.br/wp-content/uploads/2012/10/soldabilidade.pdf>> Acesso em: 08/11/2020.

[4] KOJIMA A, YOSHII KI, HADA T, SAEKI O, ICHIKAWA K, YOSHIDA Y, SHIMURA Y, AZUMA K. **Development of high HAZ toughness steel plates for box columns with high heat input welding**. In: Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report, 2004.

[5] BMM. **Easterling K. Introduction to the Physical metallurgy of Welding**. Londres: BMM; 1983. 231p.

[6] LAN L, QIU C, ZHAO D, GAO X, DU L. **Analysis of martensite-austenite constituent and its effect on toughness in submerged arc welded joint of low carbon bainitic steel**. Journal of Materials Science. 47(11), 2012. 4732-4742p. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-012-6346-x>> Acesso em 08/11/2020.

[7] BORBA TMD, MODENESI PJ. **Influência do ciclo térmico de soldagem no crescimento de grão, nas transformações microestruturais e na formação de MA na GGZAC de aço TMCP**. In: Soldagem e Inspeção. 24, 2019. 2406p. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1590/0104-9224/si24.06>>. Acesso em 08/11/2020

- [8] ALÉ R.M. **Efeito da Adição de Elementos de Liga (Cu e Ni) nas Propriedades Mecânicas e Microestrutura da ZAC de Aços C-Mn Microligados ao Nb [tese de doutorado]**. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ; 1994.
- [9] IKAWA H, OSHIGE H, TANOUE T. **Effect of MA Constituent on HAZ Toughness of a High Strength Steel**. In: Journal of the Japan Welding Society.49(8), 1980. 532-537p. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.2207/qjwjs1943.49.532>> Acesso em 08/11/2020.
- [10] KOMIZO YI, FUKADO Y. C.T.O.D. **Properties and MA Constituent in HAZ of C-Mn Microalloyed Steel**. Quarterly Journal of the Japan Welding Society. 4(2), 1986. 447-452p.
- [11] TABAJIBA, L. C. S; GONÇAVES, R. B; PARANHOS, R. **Tendências no Desenvolvimento de Gases de Proteção Utilizados na Soldagem MIG/MAG**. In: Soldagem e Inspeção. 2012. Disponível em: <[http:// https://www.scielo.br/pdf/si/v17n3/v17n3a06.pdf](http://https://www.scielo.br/pdf/si/v17n3/v17n3a06.pdf)>. Acesso em 08/11/2020.
- [12] SCHWEDERSKY, M. B. **Um Estudo da Eficiência e Produtividade dos Principais Processos de Soldagem a Arco**. Santa Catarina: UFSC, 2011.
- [13] XIANG T, LI H, WEI HL, GAO Y. **Effects of filling status of cold wire on the welding process stability in twin-arc integrated cold wire hybrid welding**. In: International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2016;83(9-12):1583-1593. Disponível em: <[http:// dx.doi.org/10.1007/s00170-015-7686-x](http://dx.doi.org/10.1007/s00170-015-7686-x)> Acesso em 08/11/2020.
- [14] CARLESSO, R. **Estudo do Comportamento Mecânico de Juntas Soldadas de um Aço de Alta Resistência Mecânica**. Rio Grande do Sul: UFRS, 2017.
- [15] JENNEY, C. L., O'BRIEN, A. **Welding Science and Technology (Welding Handbook)**. In: 9th ed. Miami, FL: American Welding Society, 2001.
- [15] ASM Handbook, Volume 9, **Metallography and Microstructures**. In: ASM International (American Society for Metals). Materials Park, Ohio, USA, 2004.
- [16] JIS. **Electric resistance welded carbon steel tubes for automobile (Foreign Standard)**. In: JIS G 3472:2018 (Japanese Standards Association). Tokyo, Japan: 2018
- [17] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. In: ABNT-NBR NM ISO 6507-1:2019. **Vickers Hardness Test Part 1: Test Method**. 2019.
- [18] VOORT, G. F. V. **Metallography and Microstructures** (ASM Handbook). Voort, 2004.
- [19] WELDING, consumables. **Gases and gas mixtures for fusion welding and allied processes**. In: ISO 14175:2008 (International Organization for Standardization). 2008.
- [20] WELDING. **Guidelines for a metallic materials grouping system**. In: ISO/TR 15608:2017 (International Organization for Standardization). 2017.
- [21] HOEKSTRA S, BURG MAMS, Ouden G. **Microstructure and notch toughness of ferritic weld metal**. In: Met Constr. 18, 1986 772-775p.

- [22] HARRISON PL, FRA. **Microstructural development and toughness of C-Mn and C-Mn-Ni weld metals**. In: Part 1: Met Constr. 1987; 19:392R-399R.
- [23] ZHANG Z, FRA. **Influence of Mn and Ni on the microstructure and toughness of C-Mn-Ni weld metals**. Weld J. 76, 1997. 183-196p.
- [24] ZHANG L, LI Y, WANG J, JIANG Q. **Effect of acicular ferrite on cracking sensibility in the weld metal of Q690+Q550 high strength steels**. ISIJ Int. 51, 2011. 1132-1136p. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.51.1132>
- [25] JIANG Q, LI Y, WANG J, ZHANG L. **Characterization on strength and toughness of welded joint for Q550 steel**. Bull Mater Sci. 2011;34:161-167. <http://dx.doi.org/10.1007/s12034-011-0039-y>.
- [26] TRINDADE, V.B., FARIA, G.L., SOUZA, F.S., PAULA, J.M.A., COSTA, M.C.M.S. **Efeito de diferentes tratamentos térmicos sobre microestrutura e microdureza de um sistema aço C-Mn/ revestimento de Inconel 625**. v14, 2017. 1-8p. Disponível em <https://www.tecnologiammm.com.br/article/doi/10.4322/2176-1523.1182> Acesso em: 29/10/2019.
- [27] LESSA, R.M.A. **Efeito dos ventos sobre as propriedades mecânicas do Aço A-36**: Recife: UFPE, 2010. 98p.
- [28] MODENESI, P. J. **Introdução à metalurgia da soldagem**. Belo Horizonte: UFMG, 2006.
- [29] SHUAI L, QUINGSONG W, ZICHENG Z. **Microstructure characteristics of Inconel 625 superally manufactured by selective laser melting**. In: Journal of Materials Science and Technology. 31(9), 2015. 1-7p.
- [30] FUJIA X, YAOHUI L, YUXIN L, BINSHI X, PENG H. **Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Inconel 625 alloy fabricated by pulsed plasma arc deposition**. In: Physics Procedia. 50, 2013. 48-54p. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1016/j.phpro.2013.11.010>>. Acesso em: 29/10/2019.
- [31] XING X, Di X, Wang B. **The effect of post-weld heat treatment temperature on the microstructure of Inconel 625 deposited metal**. Journal of Alloys and Compounds. 593, 2014. 110-116p. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.224>. Acesso em: 29/10/2019.
- [32] CUNHA, J.N. **Efeito dos ciclos de tratamentos térmicos de alívio de tensão na microestrutura e nas propriedades mecânicas da ZAC do aço API 5L X80 após soldagem dissimilar com o aço AISI-4130**. Rio Grande do Norte: UFRGN, 2019.
- [33] CASARINI, A. **Estudo dos Parâmetros de Soldadura MIG/MAG para otimização das Propriedades Mecânicas e Geométricas do Cordão de Solda**. Paraná: UTPR, 2020.
- [34] DE PARIS, A.A.F.; AMARAL, L.G.H. **A influência da adição de oxigênio no argônio como gás de proteção na soldagem MIG de aço inoxidável**. In: XII CONSOLDA, 2001, Campinas, Anais, CD-ROM.
- [35] MODENESI, P.J. **Soldagem dos Aços Transformáveis**. Belo Horizonte: UFMG, 2004.
- [36] BELGO, B. **Belgo Bekaert Arames: Catálogo da Linha Belgo: Belgo Soldas**. 2018. Disponível em <https://www.belgobekaert.com.br/>. Acesso em: 29/10/2019.

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO DE NORMALIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO SAE 1035 UTILIZADO EM MOTOCICLETAS

Data de aceite: 01/04/2021

Andrews Raphael da Silva Vieira

Universidade Federal do Amazonas – UFAM
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/7847124193712877>

José Costa de Macêdo Neto

Universidade do Estado do Amazonas – UEA
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/7868540287547126>

Adalberto Gomes de Miranda

Universidade do Estado do Amazonas – UEA
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/0031798088948641>

Luiz Antônio de Verçosa

Universidade do Estado do Amazonas – UEA
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/201311730320791>

Gilberto García Del Pino

Universidade do Estado do Amazonas – UEA
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/5604141021425108>

Reinaldo de Almeida Rodrigues

Universidade do Estado do Amazonas – UEA
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/6125399750002748>

Denise Andrade do Nascimento

Universidade Federal de Roraima – UFRR
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/3111593927291>

RESUMO: Os aços carbonos forjados são

largamente utilizados na fabricação de componentes para motocicletas produzidas no Polo Industrial de Manaus (PIM) e o seu desempenho em condições de usinagem, por exemplo, vem sendo melhorado através de um controle no processo de fabricação dessas peças que são forjadas. Neste sentido, os processos metalúrgicos que afetam o comportamento durante o processo de usinagem, vem sendo largamente estudados com objetivos de melhorar a eficiência nos processos utilizados. O objetivo é analisar a influência do tratamento térmico na microestrutura e propriedades entre amostras de aço SAE 1035 forjadas a quente, avaliando uma amostra normalizada após o processo de forjamento e outra não normalizada. Para a avaliação das diferenças, foram comparadas as microestruturas com caracterização do tamanho de grão ASTM, mapeamento de microdureza Vickers e análise de tensão residual na geometria da peça.

PALAVRAS-CHAVE: Forjamento. Normalização. Propriedades mecânicas. Microestrutura.

INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT OF STANDARDIZATION IN THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF SAE 1035 STEEL USED IN MOTORCYCLES

ABSTRACT: Forged carbon steels are widely used in the manufacture of motorcycle components produced at the Manaus Industrial Pole (PIM) and their performance in machining conditions, for example, has been improved through a control in the manufacturing process of these parts that are forged. In this sense, the

metallurgical processes that affect the behavior during the machining process, have been widely studied with the objective of improving the efficiency in the processes used. The objective is to analyze the influence of heat treatment on the microstructure and properties between SAE 1035 hot forged steel samples, evaluating a standardized sample after the forging process and a non-standardized one. For the evaluation of the differences, the microstructures with characterization of the ASTM grain size, Vickers microhardness mapping and residual stress analysis in the part geometry were compared.

KEYWORDS: Forging. Normalization. Mechanical properties. Microstructure.

1 | INTRODUÇÃO

O objetivo de melhorar os processos de manufatura visando maior eficiência é uma preocupação constante nas empresas especificamente, indústrias metalmeccânicas que produzem componentes para setor de duas rodas. Devido à grande competitividade dos mercados, atualmente as empresas estão buscando reduzir seus custos por meio das melhorias da qualidade, flexibilidade, variedade de produtos e inovação (XU et al, 2012). A definição da matéria prima mais adequada ao projeto/processo, além dos meios produtivos (máquinas e equipamentos) são determinantes para se obter um resultado positivo, ou seja, o produto de forma eficiente (SILVA & NETO, 2012).

Neste contexto para definição de uma adequada matéria prima, faz-se necessário analisar as variáveis de cada processo de fabricação, em especial o processo de usinagem, pois trata-se de um dos mais importantes processos de fabricação, na qual ocorre remoção do excesso de material de uma peça inicial proveniente de processos anteriores como por exemplo o forjamento a quente (condições da matéria prima), que em alguns casos necessita de um tratamento térmico posterior, facilitando a usinagem. A forma geométrica final de uma peça usinada é obtida com excelente precisão dimensional, bons acabamentos superficiais e variedades de formas (GROOVER, 2014).

O processo de usinagem é considerado uma grandeza tecnológica que necessita de condições específicas para execução perfeita (DINIZ et al, 2014). Entre essas condições, destaca-se não somente os parâmetros e insumos de usinagem, como ferramentas de corte, velocidade de corte, fluidos refrigerantes, entre outros, mas também, propriedades dos materiais usinados como: dureza e tamanho de grão. Estas propriedades são influenciadas pelas operações anteriores à usinagem, que podem influenciar diretamente o processo de usinagem, gerando com isso uma baixa eficiência e um custo elevado na produção de peças. (DINIZ et al, 2014).

Operações como o forjamento a quente, requerem cuidados especiais, controle de temperatura e tempo de execução, consistindo normalmente, de reaquecimento e resfriamento controlado das peças, que muitas vezes, necessita de um tratamento térmico posterior, visando obtenção da microestrutura e propriedades adequada e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas especificadas pelo produto (DIEHL,

2015). Esse tratamento posterior após o processo de forjamento a quente, geralmente é a normalização, no qual o objetivo é refinar a granulação grosseira de peças de aço fundido, laminado ou forjado. Os constituintes modificados da normalização são ferrita e perlita fina, ou cementita e perlita fina, dependendo da liga de aço utilizada no processo (CALLISTER, 2016).

Este trabalho teve o objetivo de realizar uma análise comparativa de microestruturas e propriedades mecânicas do aço SAE 1035 com e sem o tratamento térmico de normalização. Para a caracterização da microestrutura utilizou-se microscopia óptica digital e software para análise de imagem. As propriedades mecânicas foram obtidas por microdureza Vickers e método de obtenção da tensão superficial.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção dos corpos de prova

As amostras foram retiradas da mesa inferior do componente que faz parte do sistema de suspensão dianteira de motocicletas 150cc, conforme mostrado na Figura 1.

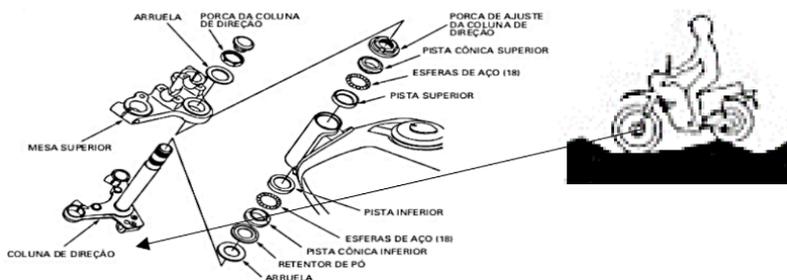


Figura 1. Componente do sistema de suspensão dianteira.

Fonte: Autor (2019).

A mesa inferior é obtida da liga de aço SAE 1035 de acordo com a composição química nominal mostrada na Tabela 1.

Elementos	C	Mn	P	S
Composição [%]	0.31-0.38	0.60-0.90	Máx. 0.040	Máx. 0.040

Tabela 1. Composição química da liga de aço SAE 1035.

Fonte: ASM HANDBOOK (2004).

O processo de fabricação para obtenção do componente é através de forjamento a quente, por meio de uma prensa hidráulica da marca PRESSTEC, modelo RPH-S 10MN – 80MN, a uma temperatura de processo: 1230 a 1280°C, para aquecimento de um tarugo com Ø33mm / 206mm de comprimento.

2.2 Ensaio metalográfico

Foram retirados dois corpos de provas, conforme Figura 2, de dois fornecedores diferentes. As amostras foram lixadas, polidas e atacadas com Nital 2% (ASTM E 340).

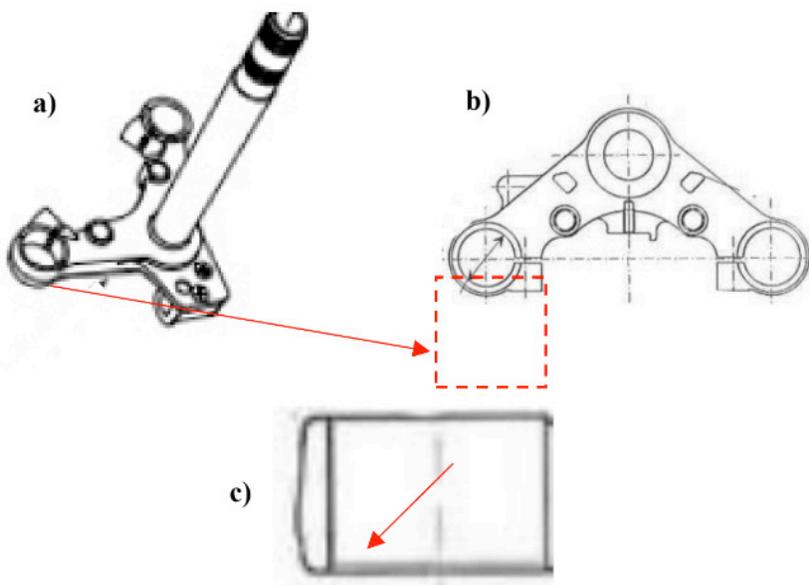


Figura 2 – Região da extração das amostras da mesa inferior para o ensaio metalográfico. a) Mesa inferior, b) Região do corte, c) seção cortada.

Fonte: Autor (2019).

A observação da microestrutura foi realizada por meio de um microscópio digital, da marca Keyence, modelo: VHX-700, com uma ampliação máxima de 3000X, Figura 3.



Figura 3. Microscópio digital metalográfico, VHX-700: monitor, teclado e console de controle foco e ampliação de imagens.

Fonte: Autor (2019).

O Microscópio digital metalográfico, VHX-700, conforme a Figura 3, possui um monitor onde são visualizadas as imagens metalográficas da peça, em que o operador utiliza o teclado para as descrições e formatações gráficas e imagens, bem como utiliza o console para controle do foco e ampliação das imagens.

2.3 Caracterização do tamanho de grão ASTM

A Norma ASTM E112 define diversos métodos de medição de tamanho médio de grão. O procedimento utilizado no presente estudo, foi o método planimétrico (método *Jeffries*), que consiste na contagem do número de grãos dentro de uma área conhecida, utilizando o *software* do microscópio: VHX-H3M3 – Keyence. A soma de todos os grãos incluídos completamente dentro da área conhecida (N_{inside}) mais a metade do número de grãos cortados pela circunferência da área ($N_{intercepted}/2$), resultando no número de grãos inteiros equivalentes (N_{Eq}), medidos na ampliação utilizada e dentro da área. Multiplicando N_{Eq} pelo fator de *Jeffries* (f), foi obtido o número de grãos por milímetro quadrado (N_A), conforme Equação (1). O número de grãos ASTM (G), foi calculado a partir de N_A (número de grãos por mm^2 com ampliação 1X) utilizando a Equação (2).

$$N_A = f (N_{Eq}), \quad \text{sendo } N_{Eq} = N_{inside} + N_{intercepted}/2 \quad (1)$$

$$G = (3.321928 * \log_{10} * N_A) - 2.954 \quad (2)$$

2.4 Mapeamento de microdureza

Para a realização do mapeamento foi utilizado uma máquina de teste de microdureza da marca Mitutoyo, modelo HM-100, com software de medição AVPAK V.3.0, com lente objetiva de 500X, foi utilizada para medir a microdureza HV0.3, convertida através do software para dureza Rockwell B, ao longo do presente trabalho. O indentador na forma de uma pirâmide de base quadrada com um ângulo de 136° entre as faces opostas. As medidas foram realizadas sob uma força de 0,3 kgf de acordo com a norma ISO 6507-1.

2.5 Determinação da tensão residual

De uma maneira simples, entende-se por tensões residuais aquelas que permanecem agindo no material mesmo quando todas as forças externas são retiradas. Essas tensões possuem comportamento elástico, podendo ser benéficas ou não, às estruturas e equipamentos, dependendo de sua magnitude, sinal e distribuição (LU, 1996). O método utilizado para cálculo de tensão residual foi realizado de acordo com a teoria da elasticidade, a lei de *Hooke* estabelece que a tensão em uma dada direção (σ_x) está relacionada com a deformação (ϵ_x) nessa mesma direção através do módulo de elasticidade (E), conhecido também como método do seccionamento, de acordo com Equação (3), de acordo com especificação técnica interna HGHA1-AAZ12-03.

$$TR = \frac{E * t(D_1 - D_0)}{(1 - \gamma^2) * D_0 * D_1} \quad (3)$$

Onde: E = Módulo de *Young* =2100 MPa (SAE 1035); t = Espessura média; D_0 = \varnothing externo interno antes do corte; D_1 = \varnothing externo interno após o corte; γ = Coeficiente de *Poisson* = 0,28 (SAE 1035).

A Figura 4 mostra como é realizado o teste de tensão residual na peça após a usinagem do rasgo de 3mm.

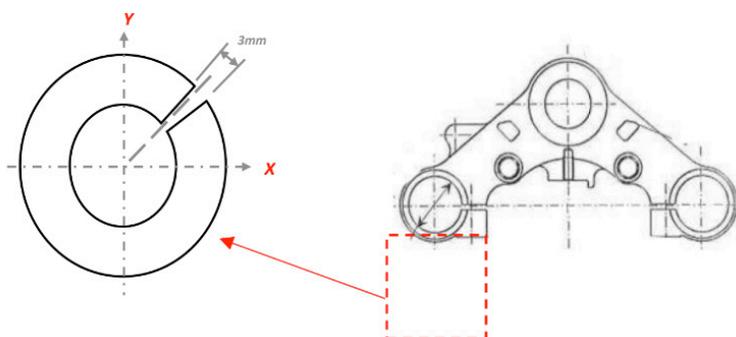


Figura 4. Área da peça onde realizou-se o teste de tensão residual.

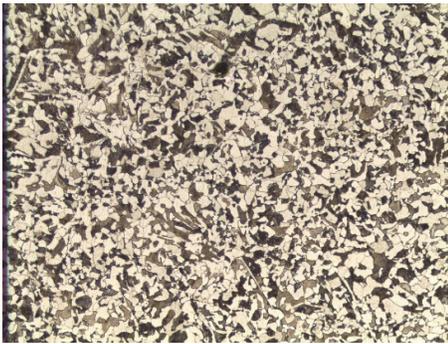
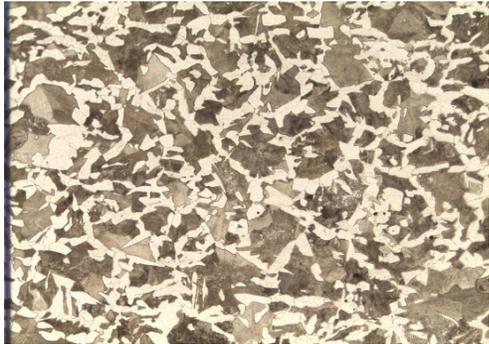
Fonte: Autor (2019).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Microestruturas

Devido ao componente para motocicleta analisado (SAE 1035) ser oriundo do processo de forjamento a quente, com temperatura de processo entre 1230 a 1280°C, durante o aquecimento, há uma crescente mobilidade atômica, um rearranjo da estrutura cristalina e conseqüentemente mudanças microestruturais como o crescimento de grão entre outras (VIGRAMAN et al, 2012).

Os resultados de caracterização do tamanho de grão podem ser vistos na Tabela 2, em que se comparou dois fornecedores (A e B). O fornecedor A possui processo de normalização após o forjamento e o fornecedor B não possui processo de normalização. Os tamanhos de grãos foram obtidos conforme ASTM E112, utilizando o método Planimétrico (*Jeffries*) e estão na faixa de 2,05 para a peça produzida no fornecedor A (com tratamento térmico de normalização) e de 5,01 para a peça produzida no fornecedor B (sem tratamento térmico de normalização). O maior valor de tamanho de grão encontrado na peça do fornecedor B, influencia diretamente na baixa eficiência no processo de usinagem realizado no material, pois verifica-se um maior consumo nas ferramentas de usinagem, elevando conseqüentemente o custo de fabricação.

Fornecedor A – Pç Normalizada	Fornecedor B – Pç Sem não Normalizada
	

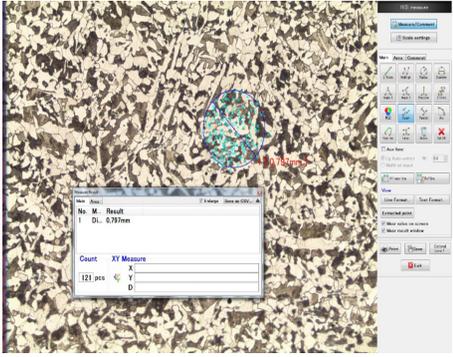
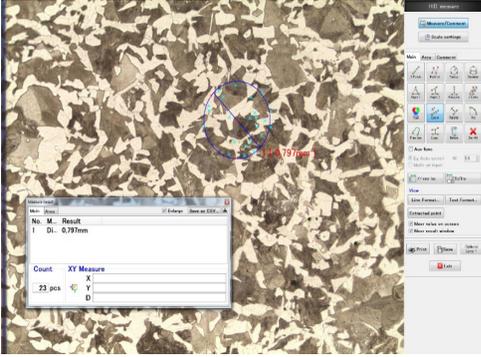
	
Grãos inteiro: 98	Grãos inteiro: 22
Grãos metade: 23	Grãos metade: 12
N_A : 219	N_A : 34
N° ASTM (G): 5,01	N° ASTM (G): 2,05
Ø Médio do Grão: 63,4μm	Ø Médio do Grão: 1897,4μm

Tabela 2- Resultados de determinação do tamanho de grão ASTM

Fonte: Autor (2020).

3.2 Propriedades mecânicas

Os valores das medidas de dureza podem ser observados na Figura 5. Analisando os valores de dureza demonstrados no gráfico, observa-se que a amostra submetida ao tratamento térmico de normalização após forjamento, fornecedor A, apresentou valores de dureza dentro da faixa (80 a 95 HRB) de projeto, conforme especificação técnica interna HGHA1-AAZ12-03. Entretanto, a amostra do fornecedor B, que não foi submetida ao processo de normalização após forjamento, ficou com dureza maior que o especificado. Diferentemente do que diz nas literaturas, neste experimento, as peças com tamanho de grão maior (G= 5.01) ficou com dureza maior do que a peça com granulação mais fina (G= 2,05), isso é explicado pelos menores tamanhos de grão ferrítico e maiores tamanhos de grão perlítico encontrados na amostra de maior granulação, fornecedor A (SILVA, 2007).

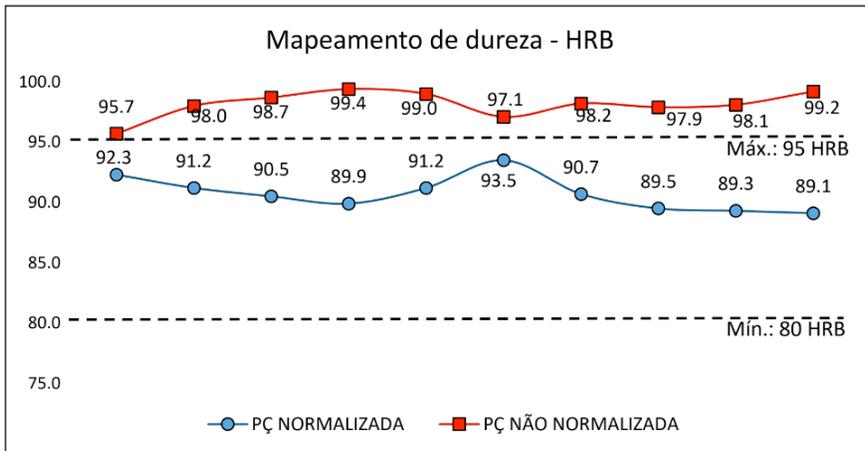


Figura 5. Gráfico comparativo entre as durezas das amostras.

Fonte: Autor (2019).

Um segundo o modelo estudado para determinação da tensão residual, é o caso de um tubo de paredes finas (relação entre diâmetro externo D_1 e D_0) submetido a um corte de 30 mm, tal como mostrado na Figura 4. Se um plano de corte é passado na seção diametral e horizontal da peça (Figura 6), é razoável admitir que as tensões atuantes nas faces que compõem o plano de corte serão normais, trativas e uniformes ao longo do seu comprimento l , ao passo que, por razão de simetria, não deverá haver tensões cisalhantes nestas faces.

Após o corte, em casos de tensões residuais na área de análise, haverá uma diminuição dos diâmetros D_1 e D_0 e um valor positivo de tensão após aplicação da Equação (3) (CARVALHO, 2013). Um valor negativo é encontrado para área da peça que não apresenta tensão residual, conforme demonstrado pelos valores encontrados na Tabela 3.

SEM NORMALIZAÇÃO				COM NORMALIZAÇÃO			
Pontos	D_0	D_1	t	Pontos	D_0	D_1	t
X	30,18	30,05	3,16	X	30,16	30,17	3,18
Y	30,19	30,02	3,17	Y	30,17	30,17	3,19
Média	30,19	30,04	3,17	Média	30,17	30,17	3,18
Tensão Residual (kgf/mm ²)		12,10		Tensão Residual (kgf/mm ²)		-0,40	

Tabela 3- Cálculo da tensão residual.

Fonte: Autor (2020).

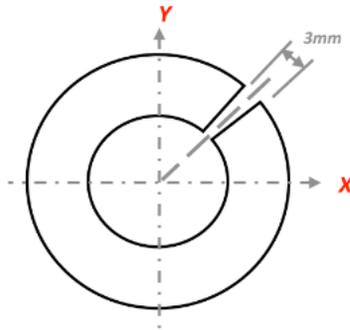


Figura 6. Área da peça onde realizou-se teste de tensão residual com corte de 3 mm.

Fonte: Autor (2019).

4 | CONCLUSÃO

Com base nos resultados desta pesquisa destacam-se as seguintes conclusões:

Os resultados obtidos através da análise microestrutural, verificou-se que amostra processada no fornecedor A passou pelo processo de normalização obtendo com isso um tamanho de grão $G=5,01$. Já amostra processada no fornecedor B, não passou pelo processo de normalização, obtendo-se com isso uma granulação grosseira $G=2,05$, afetando diretamente a eficiência do processo de usinagem com um maior consumo de ferramentas;

Essa dificuldade no processo de usinagem do material analisado também é possível confirmar através das propriedades mecânicas analisadas, onde evidenciou-se uma maior dureza nas peças de granulação grosseira e uma dureza dentro do especificado para peça com granulação mais fina. Diferentemente das literaturas encontradas, esse fenômeno ocorre devido a um menor tamanho de grão ferrítico e maior tamanho de grão perlítico na amostra com dureza mais alta;

Também foi analisado as tensões residuais da peça na área com maior dificuldade para usinagem, verificou-se que as amostras com maior tamanho de grão, também apresentaram maior valor na tensão residual, evidenciando o não tratamento após processo de forjamento.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E112-13: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E340-15: Standard Test Method for Macroetching Metals and Alloys**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A370-17A: Test methods and definitions for mechanical testing of steel products**. West Conshohocken: ASTM, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **ASM Handbook: Vol. 9: Metallography and Microstructures**. Materials Park, Ohio, USA: ASM International, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM ISO 6507-1:2019: Vickers Hardness Test Part 1: Test Method**. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 6508-1:2019: Rockwell Hardness Test Part 1: Test Method**. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

BERI, N. et al. **Surface quality modification using powder metallurgy processed CuW electrode during electrical discharge machining of Inconel 718**. In: Material Science. Malásia: v.5, 2014. 2629-2634p.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CARVALHO, F. S. G. **Extrusão a quente de tubos: análise experimental da distribuição de tensões residuais na parede do tubo**. In: Universidade Federal de São João Del-Rei. São João Del-Rei - MG: UFSJ, 2013.

DIEHL, P. D. **Resfriamento controlado: uma alternativa à normalização em componentes forjados a quente**. Porto Alegre - RS: UFRS, 2015.

GROOVER, M. P. **Introdução aos Processos de Fabricação**. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

DINIZ, A. E. MARCONDES, F. C.; COPPINI N. L. **Tecnologia da usinagem dos materiais**. 5 ed. São Paulo: Editora Artliber, 2014.

KALPAKJIAN, S. **Manufacturing engineering and technology**. 3 ed. Nova York: Adisson-Wesley Publishing, 1995. 450p.

LU, J. **Handbook of Measurements of Residual Stresses**. In: Society for Experimental Mechanics (US). Editora Fairmont Pr, 1996. 253p.

MACHADO, A. R. et al. **Teoria da usinagem dos materiais**. São Paulo: Blucher, 2009. 384p.

SILVA, H. R. **Efeito do tamanho de grão ultrafino nas propriedades mecânicas do aço Nb-Ti laminado a morno seguido de recozimento intercrítico e subcrítico**. Minas Gerais: UFMG, 2007.

SILVA, R. A., NETO, A. F. **Estudo da microestrutura do aço SAE 1045 para a melhoria da usinabilidade. Uma proposta para a gestão dos processos de usinagem**. In: The 4th International Congress on University-Industry Cooperation, Taubaté-SP: 2012.

VIGRAMAN, T., NARAYANASAMY, R., RAVINDRAN, D. **Microstructure and mechanical property evaluation of diffusion-bonded joints made between SAE 2205 steel and AISI 1035 steel**. In: Elsevier, Materials & Design. Amsterdam - Holanda: v.35, 2012. 156-169p.

XU, Y, ELGH, E., ERKOYUNCU, J. A., BANKOLE, O., GOH, Y., CHEUNG, W. M., BAGULEY, P., WANG, Q., ARUNDACHAWAT, P., SHEHAB, E., NEWNES, L., ROY, R. **Cost Engineering for manufacturing: Current and future research**. In: International Journal of Computer Integrated Manufacturing. Londres: v.25, n.4-5, 2012. 300-314p.

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO CRIOGENICO PROFUNDO NAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE E NA ESTABILIZAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DE FORMA DA LIGA CU-14AL-4NI COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

Data de aceite: 01/04/2021

Marcelo Nava

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia da Bahia (IFBA)
Barreiras-BA, Brasil

Emmanuel Pacheco Rocha Lima

Faculdade do Gama (FGA)
Universidade de Brasília (UnB)
Gama-DF, Brasil

RESUMO: O tratamento criogênico profundo (TCP) é normalmente utilizado na indústria para melhorar as características de resistência ao desgaste dos aços-ferramenta. No entanto, pouco se sabe sobre os seus efeitos nos metais não ferrosos. O objetivo deste trabalho foi investigar como o TCP afeta as propriedades e o comportamento da liga Cu-14Al-4Ni tratada em diferentes tempos de encharque e submetidas a ciclagens termomecânicas. Foi realizada análise experimental comparativa das temperaturas de transformação, microdureza e capacidade de recuperação de forma da liga obtida por fundição, tratada por TCP e ciclada termomecanicamente. Os resultados mostraram que as ciclagens termomecânicas propiciaram o surgimento e crescimento da fase martensítica ($\gamma'1$), menos dúctil que a fase martensítica ($\beta'1$), e produziram um aumento das temperaturas de transformação martensíticas e da microdureza do material, além da redução da capacidade de recuperação de forma, dificultando o efeito memória de forma do material. O TCP propiciou a estabilização da

fase martensítica ($\beta'1$) e, por consequência, a manutenção das temperaturas de transformação de fase e da capacidade de recuperação de forma do efeito memória de forma da liga.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento criogênico profundo, Ligas com efeito memória de forma, Liga Cu-14Al-4Ni.

ABSTRACT: Deep cryogenic treatment (TCP) is commonly used in industry to improve the wear resistance characteristics of tool steels. However, little is known about its effects on non-ferrous metals. The objective of this work was to investigate how the TCP affects the properties and behavior of the Cu-14Al-4Ni alloy treated at different immersion times and submitted to thermomechanical cycling. A comparative experimental analysis of transformation temperatures, microhardness and recovery capacity in the alloy obtained by casting was carried out, treated by TCP and cycled thermomechanically. The results showed that thermomechanical cycling provided the appearance and growth of the phase martensitic ($\gamma'1$), less ductile than the martensitic phase ($\beta'1$), and produced an increase of martensitic transformation temperatures and of material microhardness, in addition to the reduction the shape recovery capacity, making the memory effect of the material difficult. TCP provided the stabilization of the martensitic phase ($\beta'1$) and, consequently, the maintenance of phase transformation temperatures and of the shape recovery capacity of the alloy shape memory effect.

KEYWORDS: Deep cryogenic treatment, Shape

memory alloys, Cu-14Al-4Ni alloy.

1 | INTRODUÇÃO

As LEMF constituem um grupo de materiais metálicos capazes de recuperar a forma original (efeito memória de forma) quando expostas a diferentes temperaturas (Leo, 2007), devido às transformações de fase induzidas no material e propriedades termoelásticas de pseudoelasticidade (Otsuka e Wayman, 1998). Estes materiais podem ser aplicados em sensores e atuadores, devido a capacidade de recuperar a forma inicial mediante a imposição de gradientes de temperatura.

As ligas do sistema Cu-Al-Ni apresentam as propriedades termomecânicas e de recuperação de forma a temperaturas entre 75°C e 200°C, o que não pode ser atingido pela liga Ni-Ti. Outro fator que justifica o uso deste tipo de sistema é o seu baixo custo de aquisição da matéria-prima e menor custo de produção com relação aos sistemas com base Ni-Ti (Filho, 2002). Porém, um dos agravantes que diminuem a aplicação das ligas do sistema Cu-Al-Ni é a propensão a diminuição da capacidade de estabilização das fases martensíticas/austeníticas (Rodriguez, 1990).

O Tratamento Criogênico Profundo (TCP) é um tipo de tratamento que consiste na utilização de temperaturas próximas à do nitrogênio líquido (-196°C) e posterior estabilização em temperatura ambiente, com o propósito de que sejam obtidas determinadas propriedades, tais como elevada resistência ao desgaste, tenacidade, dureza e dureza a quente, tensões residuais compressivas, dentre outras (Bensely et al, 2006). Desta forma, não só o baixo custo seria um critério de seleção, mas também as suas propriedades melhoradas poderiam ser exploradas de maneira mais eficaz, com destaque de inibir a perda da capacidade de recuperação de forma, a qual está ligada diretamente a estabilização da martensita.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A liga de composição nominal Cu-14Al-4Ni (% peso) foi fundida em um forno de indução e vazada na forma de um lingote de dimensões 10 x 80 x 120 mm. O lingote foi reaquecido a 950°C por 15 min, laminado a quente em um único passe de 10% de deformação e depois resfriado em água com o intuito de obter a fase martensita com uma microestrutura refinada e homogênea. Em seguida, o lingote foi seccionado por eletroerosão a fio em 36 fios de dimensões 1 x 0,8 x 6 mm.

Diferentes amostras foram resfriadas até a temperatura de -196°C, a uma taxa de variação de temperatura no resfriamento e no aquecimento de 20°C/h, e mantidas a essa temperatura por 2, 12 e 24 horas. Foram utilizados 3 fios para cada condição.

Os fios (amostras) foram submetidos à ciclagem termomecânica realizada com o

auxílio de um alicate e de um gabarito graduado com precisão de 1° , executando 100, 250 e 500 ciclos de 0° a 90° , em um dispositivo onde um dos lados da amostra estava engastada. Entre as ciclagens, as amostras foram submetidas a temperaturas de 120°C , acima de A_p , para que a forma fosse recuperada totalmente, conforme esquema da Figura 1. Foram utilizados 3 fios para cada condição.

Foram utilizados ensaios de fluorescência de raios-X (FRX) e espectroscopia a dispersão de energia (EDS) para a determinação das composições químicas, difração de raios-X (DRX) para determinação das estruturas cristalinas, calorimetria diferencial de varredura (DSC) para a determinação das temperaturas de transformação, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia confocal a laser para determinação das morfologias das fases presentes e medição dos tamanhos de grãos (com o auxílio do software "ImageJ") e, por fim, medição de microdureza Vickers para a caracterização mecânica das amostras.

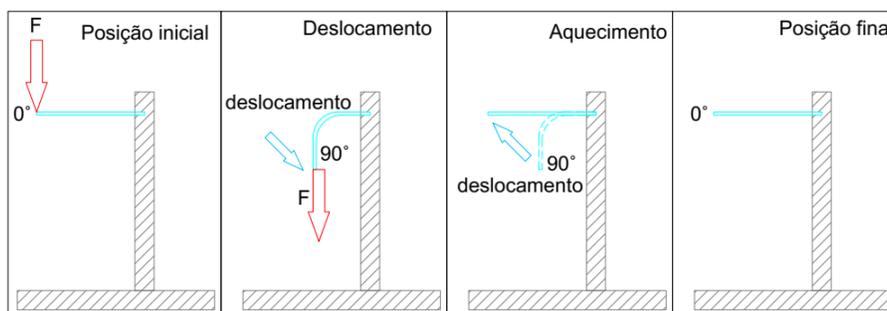


Figura 1. Desenho esquemático representando a sequência de ciclagem termomecânica.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Fluorescência de raios-X e microanálise química por EDS

Foram realizadas análises de fluorescência de raios-X e microanálise química por espectroscopia a dispersão de energia (EDS) para a determinação da composição química, assim como para a verificação da uniformidade da microestrutura do lingote produzido.

O resultado da composição química indicado no ensaio de fluorescência de raios-X pode ser observado na Tabela 1. As imagens obtidas por MEV de duas regiões distintas do lingote mostram o contraste de composição por captação de elétrons retroespalhados. As microanálises por EDS, realizadas em diversos pontos por região, conforme indicadas nas Figuras 2, 3, 4 e 5, sugerem uniformidade de composição química da liga produzida.

Elemento	Quantidade (%)	Desvio Padrão (%)
Cobre	82,30	2,66
Alumínio	14,00	3,53
Níquel	3,70	0,45

Tabela1. Composição química (em peso %) do lingote laminado, homogeneizado e betatizado.

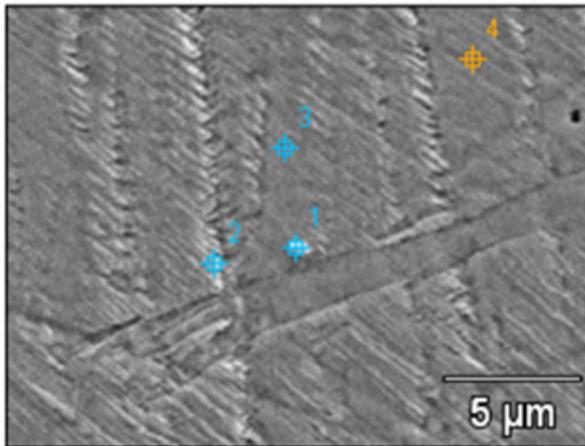


Figura 2. Pontos das microanálises executadas através de EDS no lingote laminado, homogeneizado e betatizado. Aumento 2.500 x.

Os espectros de emissão de raios-X característicos, obtidos nestes pontos, apresentados na Figura 3, são praticamente idênticos e possuem as mesmas intensidades das respectivas séries espectrais de raios-X referentes ao Cu, Al e Ni. Embora esta seja uma análise semi-quantitativa, a composição química média analisada, mostrada na Tabela 2, é muito próxima à composição nominal da liga e ao resultado obtido pela fluorescência de raios-X.

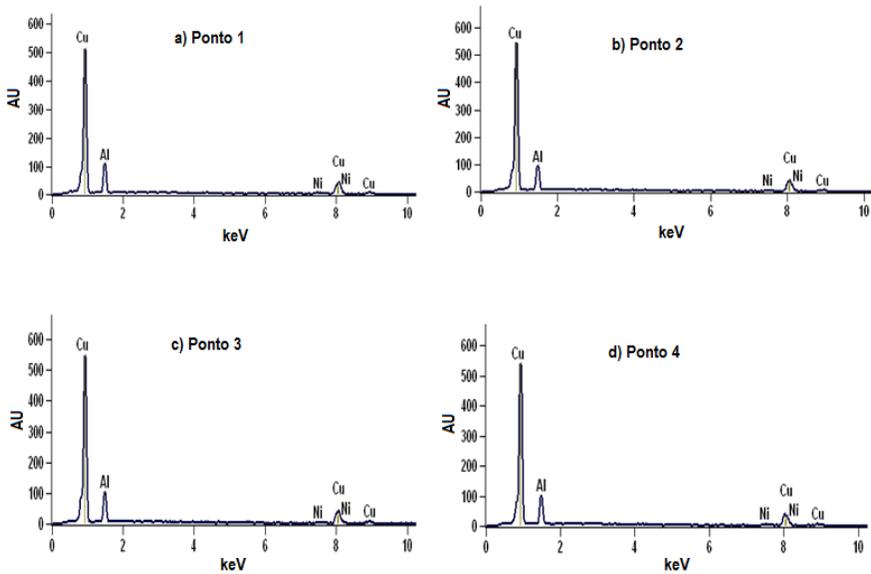


Figura 3. Espectros de emissão de raios-X característicos da região 1 do lingote laminado, homogeneizado.

Ponto	Al (% peso)	Ni (% peso)	Cu (% peso)
1	12,50	5,70	81,90
2	12,70	2,60	84,70
3	13,60	2,90	83,60
4	12,70	3,20	82,40
média	12,90	3,60	83,20
desvio padrão	0,40	1,20	1,10

Tabela 2. Composição química da amostra betatizada, sem tratamento de TCP e sem ciclagem, revelada pelo EDS.

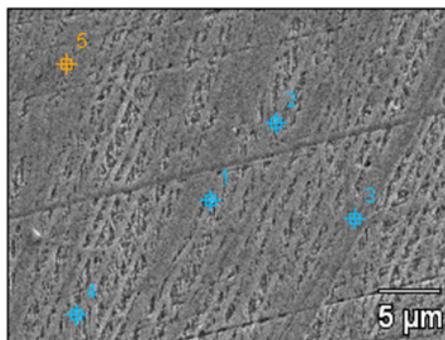


Figura 4. Pontos das microanálises executadas através de EDS no lingote laminado, homogeneizado e betatizado. Aumento 2.500 x.

Os espectros de emissão de raios-X característicos, obtidos nestes pontos, são apresentados na Figura 5. O teor de alumínio presente na composição química da liga confirma que as fases presentes na estrutura baseiam-se no composto intermetálico Cu_3Al (Kurdiumov, 1948; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1998).

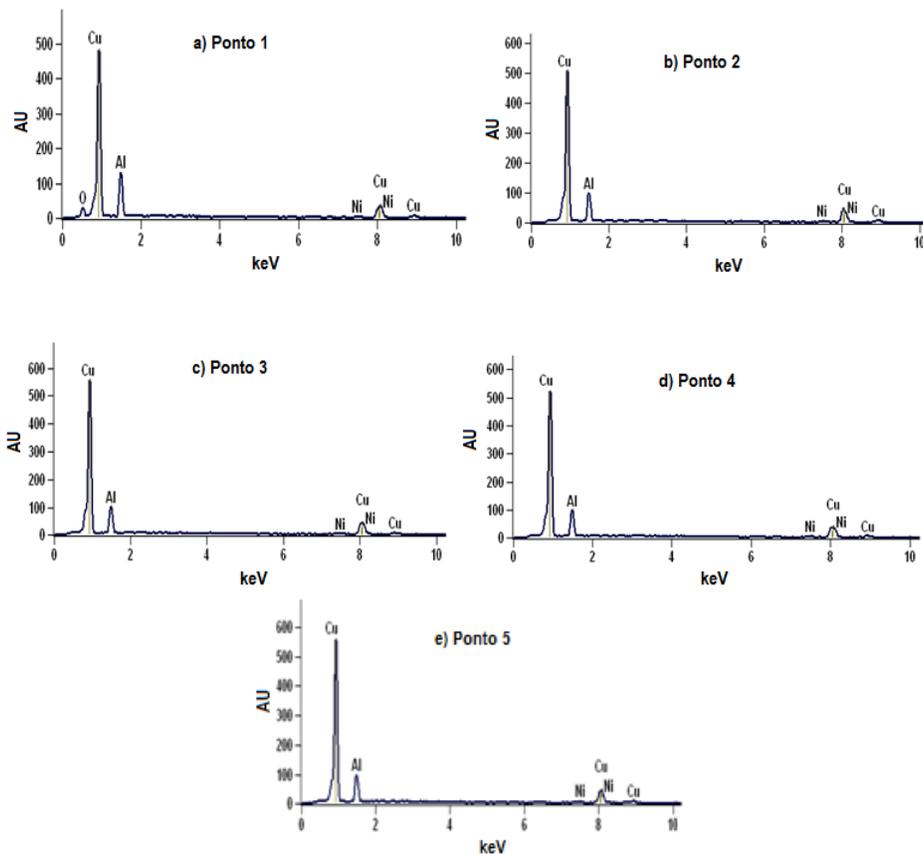


Figura 5. Espectros de emissão de raios-X característicos da região 2 do lingote laminado, homogeneizado e betatizado.

Nota-se na Tabela 3 uma distribuição homogênea dos elementos que compõem a liga, devido à mesma ser fundida à vácuo e em atmosfera inerte, fatores que contribuem para um controle aprimorado da composição química do material. (Gojic, 2011).

Ponto	Al (% peso)	Ni (% peso)	Cu (% peso)
1	13,10	4,10	82,90
2	12,60	3,90	83,50
3	12,50	3,80	83,70
4	12,30	4,30	83,40
5	12,90	3,10	83,90
média	12,70	3,90	83,50
desvio padrão	0,30	0,42	0,40

Tabela 3. Composição química da amostra betatizada após TCP por 24 h e 500 ciclos, revelada pelo EDS.

O controle da composição química é importante, uma vez que pequenas variações podem provocar grandes alterações nas temperaturas de transformação martensíticas.

3.2 Difratometria de raios-X

Com base no diagrama de fases do sistema ternário Cu-Al-Ni, a liga Cu-14Al-4Ni (peso%) aquecida acima de 700°C apresenta uma fase estável β_1 , fase de alta temperatura de estrutura cristalina ortorrômbica com seqüência de empilhamento do tipo $2H$ e com ordenamento DO_{19} . Quando o material é resfriado repentinamente a partir desta temperatura, o mesmo transforma-se em uma fase martensítica β'_1 , responsável pelo efeito de memória de forma (Fernandes, 2003). Dependendo do teor de alumínio, pode-se formar a fase, também martensítica, γ'_1 . Ou seja, elevadas taxas de resfriamento podem prevenir a decomposição eutetóide e permitir a transformação martensítica (Lojen et al. 2005).

Segundo Recarte et al (2004), em intervalos de composição do alumínio entre 13,5 e 14 (peso%) ocorre uma transição martensítica $\gamma'_1 \rightarrow \beta'_1$. Com a composição do níquel entre 3 e 4% (peso%) a fase martensítica poderá apresentar um misto de $\gamma'_1 + \beta'_1$. A elevada quantidade da fase γ'_1 (ligada ao Ni), proveniente da decomposição da fase β'_1 , de caráter policristalino, tende a aumentar a fragilidade da liga (Lojen et al, 2005) e, também indica, que a liga apresenta uma microestrutura homogênea (Alexey et al, 2016).

As Figuras 6, 7 e 8 indicam a evolução da estrutura cristalina das ligas através de análises difratométricas.

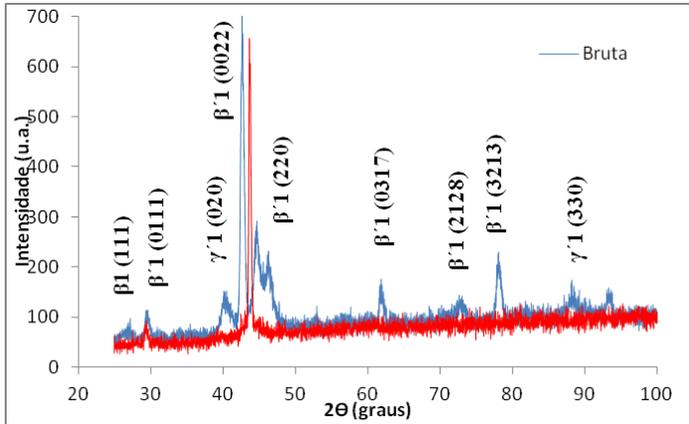


Figura 6. Difratogramas das amostras bruta de fusão e betatizada.

A análise difratométrica da liga Cu-14Al-4Ni apresenta, na Figura 6, três fases: as martensíticas γ'_1 e β'_1 , e do tipo AlCu_3 (Warlimont e Wilkens, 1964) além da fase de alta temperatura β_1 , ordenada do tipo BiF_3 (Friske e Anorg, 1949).

As ciclagens termomecânicas levaram à diminuição da fase martensítica β'_1 , a qual aparece a 43° , e ao aparecimento (aumento de intensidade) da fase γ'_1 (também martensítica). Como a mesma é menos dúctil que a fase β'_1 , a mesma pode provocar a perda gradual do efeito memória, observada através do aumento das temperaturas de transformação, da microdureza e da perda da capacidade de recuperação de forma.

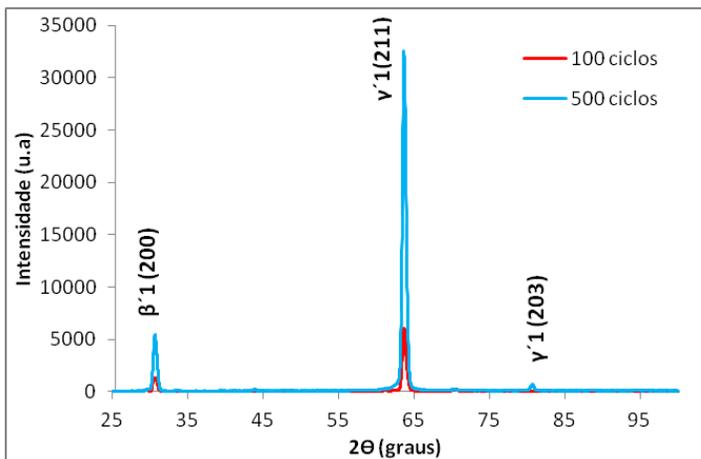


Figura 7. Difratogramas das amostras sem TCP, com 100 e 500 ciclos.

Após 500 ciclos, observou-se na Figura 7 uma maior intensidade da fase γ'_1 a 65° , fase esta que pode provocar a perda da capacidade de recuperação de forma.

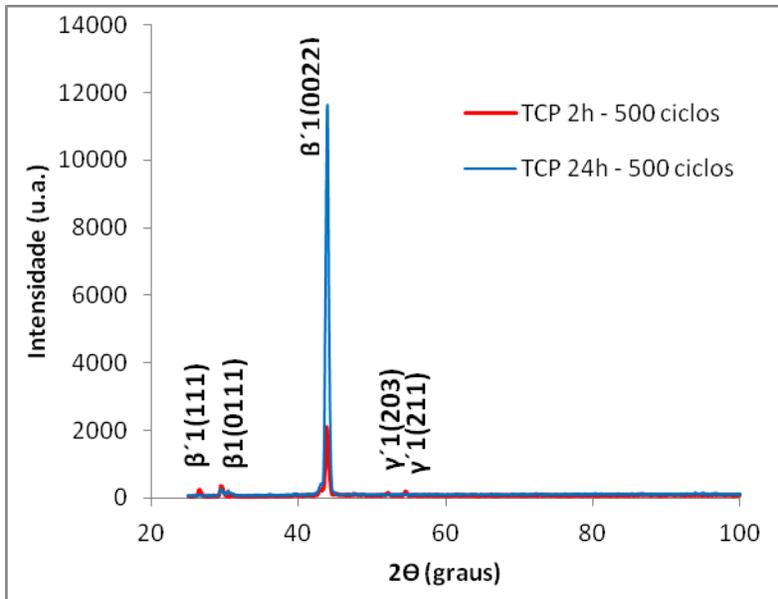


Figura 8. Difratogramas das amostras com 2 h e 24 h de TCP, com 500 ciclos.

Na Figura 8 observa-se que o tratamento criogênico profundo ajudou a estabilizar a fase martensítica β'_1 , a 43° , praticamente suprimindo a fase γ'_1 .

Os resultados das ciclagens termomecânicas anteriores mostram que o *EMF* perdeu sua capacidade de recuperação quando sujeito a deformações sucessivas (Filho, 2002), embora a diminuição do efeito seja declinante com relação ao aumento da ciclagem, em virtude da diminuição da fração da fase β'_1 . A força motriz que ativa a capacidade do *EMF* é a diferença entre a energia livre de Gibbs e uma redução dos números de cristais no material que pode explicar a diminuição do efeito.

Bhattacharya (2003) citou que esta redução é causada pelo aumento das discordâncias geradas pela ciclagem, as quais interferem nos locais onde ocorrem os nucleantes dos embriões da transformação martensítica da fase ortorrômbica. Bhattacharya (2003) mostrou que ligas com *EMF* podem perder até 32% do poder de recuperação de forma com a ciclagem, enquanto que Wayman (1982) comprovou uma diminuição de 26% da capacidade do *EMF* em ligas do sistema Cu-Al-Ni.

Entretanto, comparando-se os DRX das ligas tratadas e não tratadas por *TCP*, percebe-se que os *TCP*'s conseguiram manter a capacidade de recuperação de forma.

3.3 Calorimetria diferencial de varredura

As amostras (fios) da liga Cu-14Al-4Ni produzidas nas condições estudadas neste trabalho foram submetidas a um ciclo térmico inicial de acomodação de $40^\circ\text{C}/\text{min}$ numa faixa de temperatura entre 0°C e 120°C . Posteriormente, foram submetidas a análises térmicas

diferenciais utilizando-se uma taxa de aquecimento/resfriamento de 15°/min na mesma faixa de temperatura. O ensaio possibilitou verificar as temperaturas de transformação de fase, as entalpias de transformação e o nível de histerese de cada amostra.

Os parâmetros dos eventos termomecânicos associados às *TMR*, durante os ciclos de resfriamento e aquecimento das ligas, estão apresentados, como exemplo, nas Figuras 9 e 10, que demonstram as curvas para as amostras com 12h de *TCP* e 100 ciclagens (tratamento intermediário) e com 24 h de *TCP* e 100 ciclagens (tratamento mais longo), obtidas a partir do ensaio de *DSC*.

Na Figura 9 pode-se verificar que, durante o resfriamento da amostra ocorreu um pico exotérmico aos 36,09°C, o qual está associado à transformação direta (da fase austenita para martensita) e, durante o aquecimento ocorreu um pico endotérmico aos 62,87°C, o qual está associado à transformação reversa (da fase martensítica para a fase austenítica). A histerese térmica foi de, aproximadamente 26,78°C.

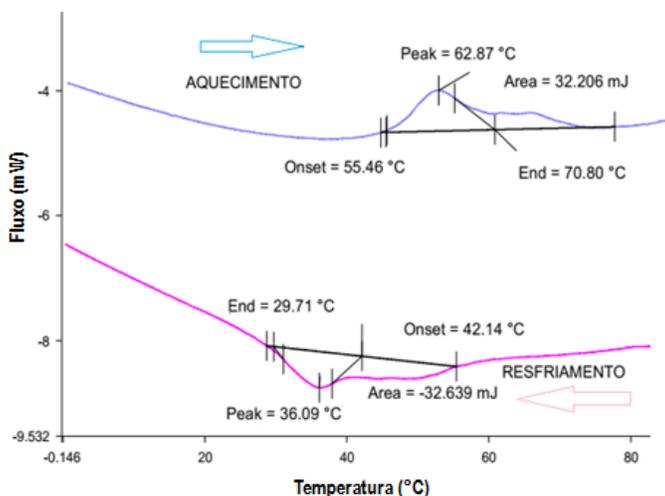


Figura 9. Curva de *DSC* para a amostra com 12 h de *TCP* e 100 ciclagens.

A partir da análise da curva de resfriamento da Figura 10, pode-se verificar que ocorreu um pico exotérmico aos 26,05 °C, o qual está associado à transformação direta (da fase austenita para martensita) e, durante o aquecimento ocorreu um pico endotérmico aos 56,82 °C, o qual está associado à transformação reversa (da fase martensítica para a fase austenítica). Segundo Otsuka e Wayman (1998), a medida da amplitude da histerese térmica pode ser determinada pela diferença entre as temperaturas críticas de pico ($T = A_p - M_p$) sendo esta igual a 30,77°C.

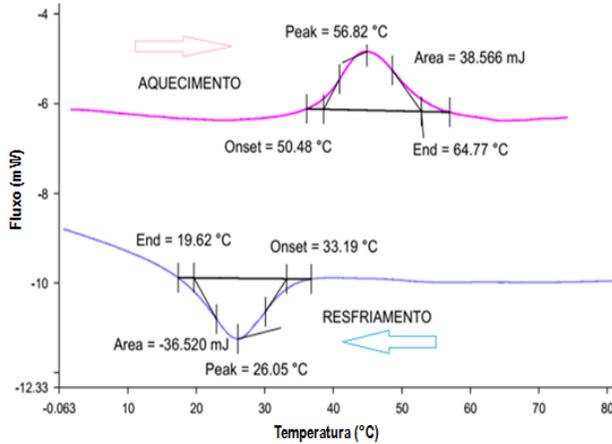


Figura 10. Curva de *DSC* para a amostra com 24 h de *TCP* e com 100 ciclagens.

A existência de um único pico na análise térmica, na liga Cu-14Al-4Ni, é uma das condições que indica a convergência entre as fases presentes na microestrutura (Recarte et al., 2004).

Com o intuito de se analisar o comportamento das temperaturas de transformação em relação às diferentes condições utilizadas (*TCP* e ciclagens), foram plotados gráficos baseados nos resultados de *DSC* para as temperaturas de pico austenítica (T_A pico) e martensítica (T_M pico). As Figuras 11 e 12 apresentam os gráficos comparativos entre as temperaturas de picos relacionadas às transformações martensíticas reversíveis.

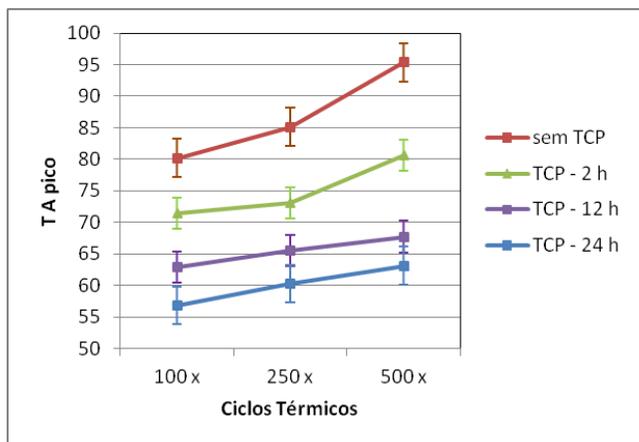


Figura 11. Gráfico comparativo das temperaturas de transformação austeníticas de pico, provenientes do aquecimento no ensaio de *DSC*.

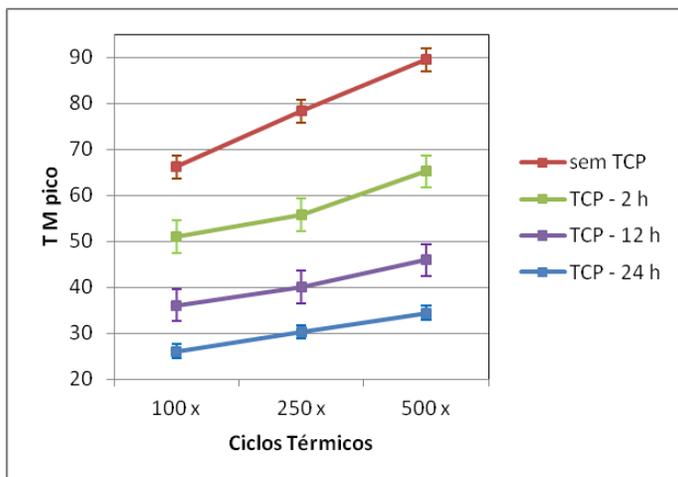


Figura 12. Gráfico comparativo das temperaturas de pico de transformação martensíticas durante o resfriamento, a partir do ensaio de *DSC*.

É possível observar, a partir dos gráficos das Figuras 11 e 12, que as temperaturas de transformação, tanto no sentido direto, quanto no sentido inverso, diminuem quando há o aumento dos tempos de TCP e aumentam com o número de ciclos termomecânicos, sendo, portanto, necessário um maior aporte de energia para produzir o efeito memória de forma. Este fato, também observado em outros sistemas de ligas com memória de forma a base de cobre (Pina et al, 2006), está relacionado ao envelhecimento do material que pode ter sido provocado pela estabilização da martensita γ'_1 , o que pode resultar em importantes modificações no comportamento físico-mecânico do material, ou pela criação de defeitos microestruturais produzidos durante o trabalho termomecânico do fio (flexão e retorno à posição inicial pela ação da temperatura), atuando como obstáculo (atrito interno) ao movimento das placas de martensita (Bhattacharya, 2003).

O TCP, além da redução das temperaturas de transformação do material, produziu uma maior estabilização destas quando da ciclagem termomecânica do material, ou seja, o aumento das temperaturas de transformação com o número de ciclos passou a ocorrer numa taxa menor (Figuras 11 e 12). Além disso, é possível observar que quanto maior o tempo de encharque do TCP (tempo em que o material permanece na temperatura criogênica utilizada), menores são as temperaturas de transformação e é maior a estabilização produzida nestas. Esta mudança de comportamento ocasionada pelo TCP pode estar relacionada à maior ocorrência (maior intensidade apresentada nos DRX com o aumento do tempo de TCP) da fase ordenada β'_1 (18R), fase menos frágil responsável pelo efeito memória de forma (Matlakhova et al, 2015; Pereira, 2006). A Tabela 4 mostra as temperaturas dos eventos termomecânicos obtidos por *DSC*.

A partir da Tabela 4, é possível observar que existe uma maior redução da histerese

(diferença entre as temperaturas de pico martensítica e austenítica) à medida que o tempo de encharque do *TCP* cresce. Pode-se observar que a histerese do material sem *TCP* e ciclado em 100 e 500 vezes é de 58,7%, e o do material com *TCP* de 24 h e ciclado em 100 e 500 vezes é de 6,7%. Como a histerese em ligas com memória de forma está diretamente relacionada com o amortecimento interno (Otsuka, 1998) e este a diversos fenômenos em defeitos microestruturais (Cossolino & Pereira, 2010), tais como contornos de grãos, impurezas e discordâncias, o *TCP* pode ter atuado de alguma forma nestes defeitos de modo a provocar esta diminuição da histerese do material.

N°	Condição	A _i	A _f	A _p	M _i	M _f	M _p	Histerese (A _p -M _p)
1	sem TCP 100 x	75,26	96,25	80,21	77,58	63,21	66,12	14,09
2	sem TCP 250 x	68,68	92,90	85,12	85,62	47,47	78,25	6,87
3	sem TCP 500 x	84,37	109,18	95,34	91,02	63,42	89,53	5,81
4	TCP 2h 100 x	64,20	75,42	71,42	59,55	46,59	51,02	20,40
5	TCP 2h 250 x	68,17	79,71	73,12	63,77	48,90	55,73	17,39
6	TCP 2h 500 x	75,65	85,08	80,62	72,73	51,94	65,16	15,46
7	TCP 12h 100 x	55,46	70,80	62,87	42,14	29,71	36,09	26,78
8	TCP 12h 250 x	48,81	80,34	65,53	56,40	33,02	40,05	25,48
9	TCP 12h 500 x	47,83	85,95	67,72	71,27	43,22	45,87	21,85
10	TCP 24h 100 x	50,48	64,77	56,82	33,19	19,62	26,05	30,77
11	TCP 24h 250 x	59,40	70,52	60,22	39,45	26,12	30,26	29,96
12	TCP 24h 500 x	57,48	67,77	63,10	62,89	50,36	34,42	28,68

Tabela 4. Temperaturas dos eventos termomecânicos obtidos por *DSC*.

A diminuição na histerese com o aumento do número de ciclos pode estar relacionada com a reorientação das variantes da martensita, provocada pelas sucessivas deformações e aquecimentos do material (Lagoudas, 2008).

3.4 Microscopia confocal a laser e eletrônica de varredura

A análise microscópica foi realizada na seção transversal à laminação, ou seja, no local onde os fios foram seccionados por eletroerosão, evidenciando, em todas as amostras, grãos apresentando contornos bem definidos com morfologia poligonal, com tendência equiaxial, com aspectos de agulhas, sem poros ou inclusões, conforme pode ser observado nas Figuras 13, 14, 15 e 16. As amostras apresentam matriz martensítica (fase β'), a qual pode ser observada, inclusive, nos difratogramas das amostras.

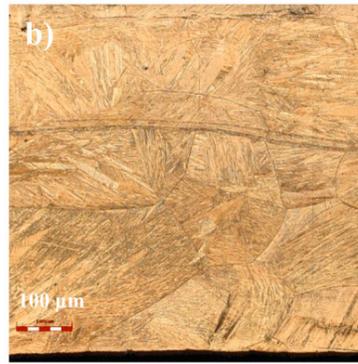
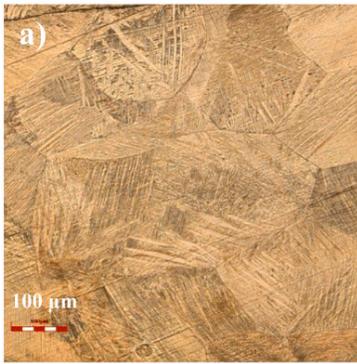


Figura 13. Micrografia confocal da liga Cu-14Al-4Ni betatizada, sem *TCP*, com a) 100 e b) 500 ciclos.

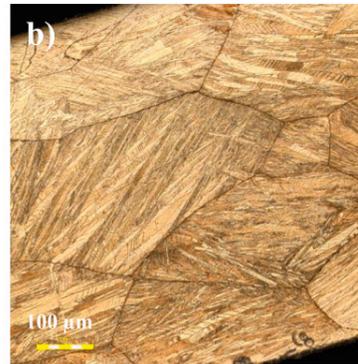
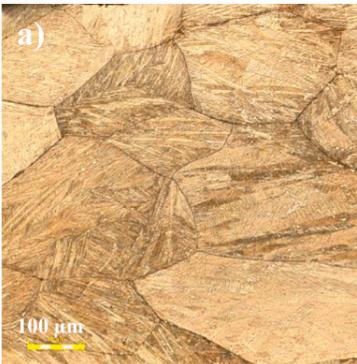


Figura 14. Micrografia Confocal da liga Cu-14Al-4Ni betatizada, com *TCP* de 2 h, com a) 100 e b) 500 ciclos.

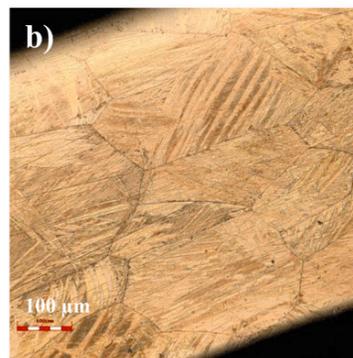


Figura 15. Micrografia Confocal da liga Cu-14Al-4Ni betatizada, com *TCP* de 12 h, com a) 100 e b) 500 ciclos.

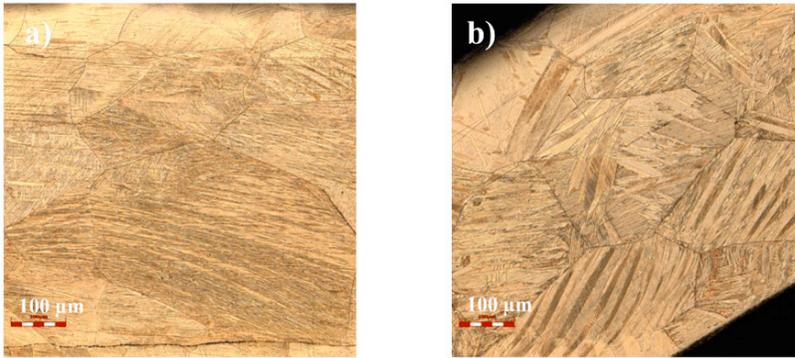


Figura 16. Micrografia Confocal da liga Cu-14Al-4Ni betatizada, com *TCP* de 24 h, com a) 100 e b) 500 ciclos.

Podem ser observadas variantes martensíticas em forma de agulhas finas com orientações preferenciais em todas as microscopias. De acordo com Kurdjumov (1948) e Otsuka e Wayman (1998), estas agulhas finas são características da martensita β'_1 .

A fase R, em forma de inclusões ou precipitados, não foi observada. Assim, esta tem sido interpretada como uma fase coerente às fases de alta temperatura β_1 e martensítica β'_1 , sendo intermediária e estabilizada na temperatura ambiente (Silva et al., 2006 e Pereira, 2006).

A partir dos resultados de microscopia apresentados, não é possível observar alterações morfológicas ou microestruturais nas amostras devido às ciclagens termomecânicas efetuadas. No entanto, com relação à amostra submetida ao *TCP*, é possível observar um sensível aumento na espessura das agulhas da martensita com o aumento do tempo de encharque do *TCP*. Este resultado também pode ser visto nas micrografias de *MEV* da Figura 17 e nas micrografias confocal das Figuras 13(b), 14(b), 15(b) e 16(b). Este fato pode estar relacionado ao aumento da intensidade dos picos correspondentes à fase β'_1 , apresentados nos resultados de *DRX* da Figura 8, o qual mostra os picos a 43° .

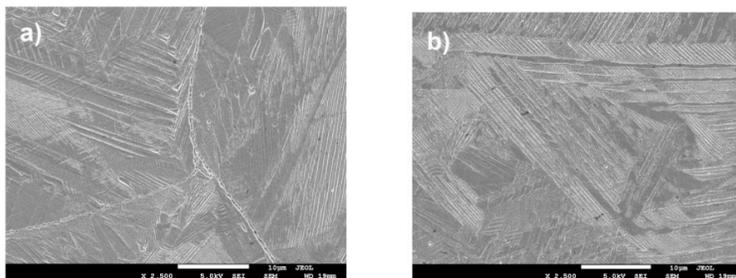


Figura 17. Micrografia de *MEV* da liga betatizada e ciclada 500 vezes, com *TCP* de a) 2h e b) 24h. Ampliação: 2.500 x.

3.5 Tamanhos de grão

Foram realizadas medições estatísticas do tamanho do grão baseadas no critério das áreas da norma *ASTM E-112*. A comparação dos tamanhos de grãos é apresentada na Tabela 5.

Condição	Média (mm)	Desvio Padrão (mm)
sem TCP 100 x	0,226	0,005
sem TCP 250 x	0,230	0,006
sem TCP 500 x	0,200	0,004
TCP 2h 100 x	0,200	0,003
TCP 2h 250 x	0,202	0,004
TCP 2h 500 x	0,207	0,004
TCP 12h 100 x	0,220	0,006
TCP 12h 250 x	0,218	0,005
TCP 12h 500 x	0,217	0,007
TCP 24h 100 x	0,209	0,005
TCP 24h 250 x	0,210	0,004
TCP 24h 500 x	0,221	0,002

Tabela 5. Medições de tamanhos de grãos.

Os valores das médias dos tamanhos dos grãos com seus respectivos desvios estão plotados no gráfico da Figura 18. A partir dos resultados das medições dos tamanhos dos grãos, pode-se observar que o *TCP*, independentemente do tempo de encharque, não produziu alterações significativas no tamanho destes (entre 200 e 230 μm), mantendo, inclusive, o mesmo comportamento com relação às ciclagens quando comparado com a liga sem *TCP*.

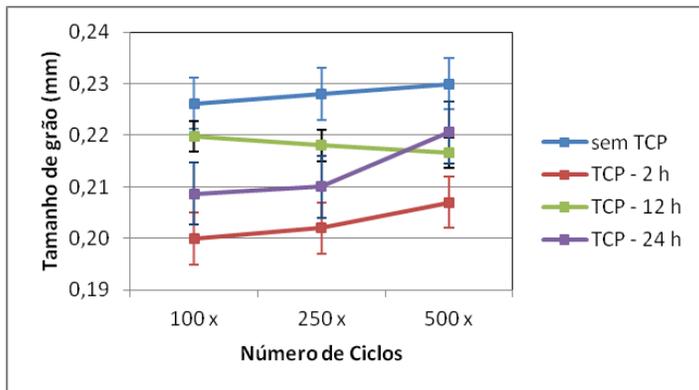


Figura 18. Comparativo entre os tamanhos de grãos devido às diferentes condições de tratamento.

Através das medições dos tamanhos de grãos e seus respectivos desvios padrões, pode-se observar que o tamanho dos mesmos possuiu alterações menores que 0,01 mm. Assim, pode-se considerar que não houveram alterações significativas de tamanho de grão.

3.6 Microdureza Vickers

As medições de microdureza Vickers foram executadas em diferentes regiões da seção transversal das amostras (ASM HandBook, 1992). Conforme recomendação da Norma ASTM E-92, foram calculadas as médias e desvios padrão de 15 indentações em 3 regiões distintas de cada amostra. A Tabela 6 apresenta os valores de microdureza.

Condição	HV (kgf/mm ²)	Desvio Padrão
sem TCP 100 x	252	3,50
sem TCP 250 x	265	4,30
sem TCP 500 x	282	5,60
TCP 2h 100 x	256	2,40
TCP 2h 250 x	263	5,90
TCP 2h 500 x	277	4,50
TCP 12h 100 x	255	2,90
TCP 12h 250 x	260	6,40
TCP 12h 500 x	269	5,50
TCP 24h 100 x	255	3,60
TCP 24h 250 x	261	6,20
TCP 24h 500 x	271	1,15

Tabela 6. Resultados de microdureza Vickers (HV).

A liga apresenta um valor médio compatível com o que é reportado na literatura (Silva et al., 2006; Pereira, 2014). A Figura 19 apresenta o gráfico comparativo entre as microdurezas para os diversos tempos de *TCP* e ciclagens termomecânicas.

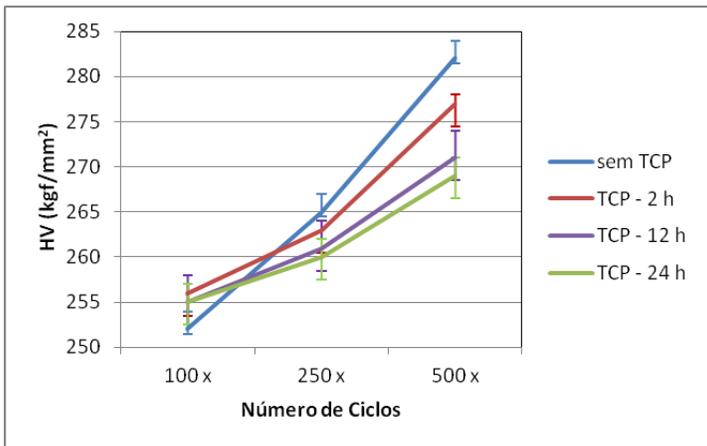


Figura 19. Evolução de microdureza Vickers da liga em função dos ciclos termomecânicos aplicados.

A dureza de um material está diretamente ligada às características microestruturais (monofásica ou polifásica) e com a interação destas microestruturas com os defeitos (contorno de grão) (Callister, 2017). Quando comparada a outros sistemas de ligas com memória de forma (Cu-Zn-Al, Ni-Ti, Cu-Al-Mn), a liga Cu-14Al-4Ni apresenta um valor de dureza/microdureza mais elevado. Este comportamento pode estar relacionado ao caráter policristalino da fase predominante γ_2 , a qual tende a aumentar a fragilidade da liga. (Lojen, 2005).

Analizando-se os resultados de microdureza Vickers obtidos e plotados no gráfico da Figura 19, e considerando-se o desvio padrão, percebe-se que as durezas apresentam um pequeno incremento com o aumento do número de ciclos, o que pode estar relacionado com a criação de defeitos devido ao trabalho mecânico produzido pelas ciclagens e com o envelhecimento do material, o qual produz o aparecimento e crescimento da fase frágil γ'_1 , conforme mostrado nos difractogramas das Figuras 6, 7 e 8.

Para as amostras submetidas ao TCP, esse incremento nos valores de microdureza com o aumento do número de ciclos é minimizado, ou seja, a taxa com que a microdureza aumenta com o número de ciclos é menor. Além disso, quanto maior o tempo de encharque do *TCP*, menores são os incrementos na microdureza do material com o aumento do número de ciclos. Esta mudança de comportamento devido ao *TCP* pode estar relacionada com a estabilização da fase martensítica β'_1 (conforme difractogramas das Figuras 6, 7 e 8,

nos quais aparecem os picos referentes a esta fase.) a qual é mais dúctil e é a responsável pelo efeito memória de forma (Lima, 2018 e Lima et al, 2020).

3.7 Capacidade de recuperação de forma

No gráfico da Figura 20 são apresentados os resultados das deflexões residuais (diferença entre a posição inicial e final) resultantes, em graus, observados após os ciclos termomecânicos para os fios com e sem TCP.

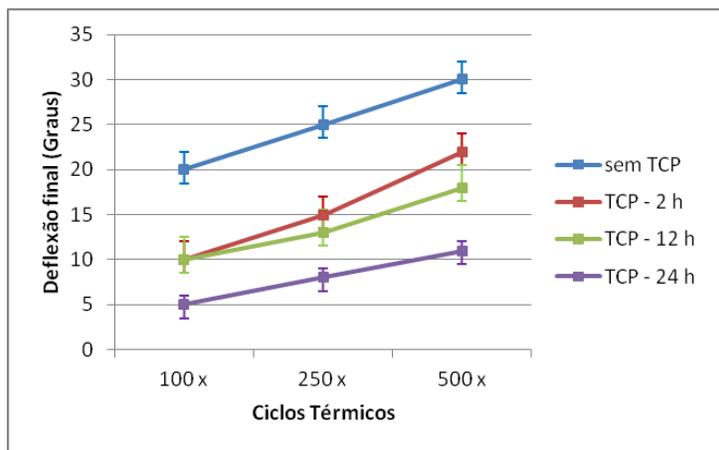


Figura 20. Capacidade de recuperação de forma após ciclagem termomecânica para os fios com e sem TCP.

A partir da análise do gráfico da Figura 20, pode-se observar que para todos os fios (com e sem TCP), as deflexões residuais aumentam com o número de ciclos termomecânicos efetuados. No entanto, os fios tratados por TCP apresentaram uma deflexão (deformação) residual menor em relação aos não tratados, apesar desta deflexão continuar aumentando com o número de ciclos. Além disso, quanto maior o tempo de encharque do TCP, menores as deflexões residuais. A perda da capacidade de recuperação de forma causada pelas ciclagens termomecânicas, nas amostras sem TCP, foi de 33% quando submetidas a 500 ciclos. Com o TCP de 24h, esta perda foi reduzida para cerca de 12%. Ou seja, houve uma redução de perda de *EMF* de 64%.

A perda da capacidade de recuperação de forma (aumento da deflexão residual) observada a partir da ciclagem termomecânica, acompanhada pelo aumento das temperaturas de transformação (Figuras 11 e 12) e da microdureza (Figura 19) do material, pode estar relacionada com a diminuição da fase martensítica ortorrômbica ordenada β'_1 , representada no *DRX* pelo pico a 43° (Figura 8), e com o surgimento e aumento da intensidade da fase martensítica γ'_1 , menos dúctil que a fase β'_1 , representada no *DRX* pelo pico a

aproximadamente 65° (Figura 7). Além disso, o trabalho mecânico resultante da deflexão sofrida pelo fio pode ter produzido defeitos microestruturais (discordâncias) no material, as quais reduzem os locais que servem de nucleantes dos embriões da transformação martensítica da fase ortorrômbica, atuando como obstáculo à movimentação das placas de martensita, fazendo com que o efeito memória de forma ocorra em temperaturas mais elevadas e com uma intensidade (capacidade de recuperação de forma) menor (Filho, 2002; Bhattacharya (2003).

As mudanças de comportamento do material com relação às temperaturas de transformação, microdureza e capacidade de recuperação de forma, provocadas pelo tratamento criogênico profundo (*TCP*), sugerem que o *TCP* atuou no sentido de estabilizar a fase β'_1 , diminuindo a taxa de envelhecimento do material através do retardo do crescimento da fase γ'_1 (aumento da intensidade do pico referente a esta fase no *DRX*), menos dúctil e responsável pela perda da capacidade de recuperação de forma (Lima et al, 2020).

4 | CONCLUSÕES

- 1 - Com base nas análises difratométricas, o processo de fabricação suprimiu a precipitação da fase α , intermetálico de alta dureza rico em cobre, e produziu uma microestrutura martensítica ortorrômbica ordenada do tipo AlCu_3 (β'_1), típica das ligas com efeito memória de forma;
- 2 - As ciclagens termomecânicas propiciaram o surgimento e crescimento da fase martensítica (γ'_1), menos dúctil que a fase martensítica (β'_1), que, em conjunto com a criação de defeitos (discordâncias), produziram um aumento das temperaturas de transformação martensíticas e da microdureza do material, além da redução da capacidade de recuperação de forma, dificultando o efeito memória de forma do material. Quanto maior o número de ciclos, maiores estes efeitos;
- 3 - O tratamento criogênico profundo (*TCP*) propiciou o aumento na intensidade dos picos de difração (aumento da fração volumétrica) correspondentes a fase (β'_1) e, por consequência, a manutenção destes durante a ciclagem termomecânica do material, o que indica que o *TCP* atuou no sentido de estabilizar a fase martensítica ortorrômbica ordenada (β'_1);
- 4 - O *TCP* produziu uma redução e estabilização das temperaturas de transformação martensíticas e da perda da capacidade de recuperação de forma. Além disso, produziu, também, uma sensível estabilização da microdureza do material submetido a ciclagens termomecânicas. Este comportamento pode estar relacionado a estabilização da fase martensítica ortorrômbica ordenada do tipo AlCu_3 (β'_1), mais dúctil que a fase martensítica (γ'_1) e responsável pelo efeito memória de forma do material. Quanto maior o tempo de encharque do *TCP*, maiores estes efeitos;
- 5 - Com relação à histerese, quanto maior o tempo de encharque do *TCP*, para as amostras cicladas termomecanicamente, maior a diferença entre as temperaturas

de pico da transformação martensítica direta e reversa, e menores as reduções das histerese com o aumento do número de ciclos. Este comportamento está diretamente relacionado com o amortecimento interno do material (atrído entre as placas de martensita) e este a diversos fenômenos e defeitos microestruturais, de tal forma que o TCP pode ter atuado de alguma maneira nestes defeitos, de modo a provocar este aumento na histerese do material e sua estabilização, com relação ao número de ciclos;

6 - Por fim, o tratamento criogênico profundo (TCP) se mostrou eficaz na estabilização do efeito memória de forma para a liga Cu-14Al-4Ni, retardando o envelhecimento (aumento das temperaturas de transformação martensíticas e redução da capacidade de recuperação de forma) do material. A redução da capacidade de recuperação de forma para o material ciclado 500 vezes passou de 33%, para o material sem TCP, para cerca de 12% quando tratado criogenicamente por 24h, reduzindo a perda em cerca de 64%.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA), a Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília (UnB) pelo apoio dado na execução dos experimentos e ensaios realizados neste estudo e, aos Decanatos de Pesquisa e Inovação (DPI) e de Pós-Graduação (DPG) da Universidade de Brasília (UnB), pelo apoio financeiro disponibilizado.

REFERÊNCIAS

ALEXEY E. SVIRIDA. et al., The structure – phase transformations and mechanical properties of the shape memory effect alloys based on the system Cu–Al–Ni. Elsevier Ltd, 1-5, 2016.

ASM, Metallographic techniques, ASM Handbook, vol.9. (s.d.), 1992.

ASTM E-112, Standard test method for determining average grain size, 1996.

ASTM E-92, Standard test method for Vickers hardness of metallic materials, 1987.

BENSELY A. et al., Enhancing the Wear Resistance of Case Carburized Steel by Cryogenic Treatment. Cryogenics, 2006.

BHATTACHARYA, K., Microstructure of Martensite: Why it Forms and How it Gives Rise to the Shape-Memory Effect. First ed. Oxford University Press (Oxford Series on Materials Modelling), New York, 2003.

CALLISTER, W. D., RETHWISH, D. G., Materials Science Engineering – An Introduction. USA. John Wiley and Sons, Inc., 2017.

COSSOLINO, L. C., PEREIRA, H. A. A., Amortecimento: classificação e métodos de determinação. Informativo Técnico-Científico ITC04, ATCP Engenharia Física, 2010.

FERNANDES, F. M. B. Ligas com Memória de Forma. Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2003.

FILHO, P. L. da C., Obtenção e Caracterização Microestrutural da Liga Cu-13Al-4Ni com Efeito de Memória de Forma. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2002.

FRISKE, H., ANORG, Z., JCPDS 11-0010. *Allg. Chem.* 258-198, 1949.

GOJIC, M. VRSALOVIC, et al., Electrochemical and microstructural study of Cu–Al–Ni shape memory alloy. *J. Alloys Comp.* 9782–9790, 2011.

KURDJUMOV, G. V., Transformações adifusionais em ligas. *J. Technical Physics.* v.18., n. 8., p. 999-1025, 1948.

LAGOUDAS, D. C., Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications. Ed. Springer, 2008.

LEO, D. J., Engineering Analysis of Smart Material Systems. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007.

LIMA, E. P. R., NAVA, M., LIMA, P. C., Influence of the Deep Cryogenic Treatment at the Stabilization of Martensitic Transformation Temperatures at the Smart Material Alloy Cu-14Al-4Ni. *Journal of Materials Science and Engineering A* 10 (3-4), 60-64, 2020.

LIMA, P. C., Estudo do efeito da adição de titânio no tamanho de grão, nas temperaturas de transformação de fase e no Módulo Elástico da liga Cu-14Al-4Ni de efeito memória de forma obtida por fusão a arco e solidificação rápida a vácuo. Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Brasília-DF, 2018.

LOJEN, G., Microstructure of Rapid Solidified Cu-13Al-4Ni Shape Memory Alloy Ribbons. *COMMENT.* Poland, 2005.

MATLAKHOVA, L. A. PEREIRA, E. C. MATLAKHOV, et al., Stress assisted thermal cycling treatment of a monocrystalline Cu-Al-Ni alloy. *Mater. Sci. Res. J.* 5, 31 e 50, 2015.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M., Shape Memory Materials. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.

PEREIRA, E. C, et al., Tratamento Termo-Cíclico Sob Carga da Liga Monocristalina CuAl-Ni. In: 61o Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. CD-ROOM. p. 2987-2995, 2006.

PEREIRA, E. C. MATLAKHOVA, L. A. MATLAKHOV, A. N. SHIGUE, C. Y. MONTEIRO, S. N., Physical and structural characterization of a monocrystalline Cu-13.7Al-4 alloy subjected to thermal cycling treatments. *Metall. Mater. Trans. A* 45, 1866 e 1875, 2014.

PERKINS, J., Shape Memory Effects in Alloys. In: Proceedings of the International Symposium on Shape Memory Effects and Applications. Toronto Ontário, Canada. 470P, 1975.

PINA, E. A. C., Estudo da estabilização na liga Cu-Al-Mn com memória de forma. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica), Recife – PE, Universidade Federal de Pernambuco, 60p, 2006.

RECARTE, V., et al., Thermodynamics of thermally induced martensitic transformation in Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Acta Materialia* 52. p. 3941-3948, 2004.

RODRIGUEZ, P. E GUENIN, G., Thermal ageing behaviour and origin of a Cu-Al-Ni. *Materials Science and Engineering*, v.A129, p.273-277, 1990.

SILVA, R.J., et al., Thermal Cycling Treatment and Structural Changes in Cu-Al-Ni Monocrystalline Alloys. *Materials Science Forum* V. n. 514-516. p. 692-696, 2006.

WARLIMONT, H., Wilkens, Z., JCPDS 28-0005. *Metallkd.* 55-382, 1964.

WAYMAN, C. M., Deformation, Mechanisms and other characteristics of Shape Memory Alloys. Department of Metallurgy and Mining Engineering and Materials Research Laboratory, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois, 1982.

ANÁLISE DE FALHA POR FRATURA EM PLACA NÃO ABSORVÍVEL PARA OSTEOSÍNTESE

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 12/02/2021

Luís Eduardo da Cunha Ferro

Centro Federal de Educação Tecnológica Celso
Suckow da Fonseca
Rio de Janeiro – RJ
<http://lattes.cnpq.br/4926202188451965>

Jorge de Souza e Silva Neto

Centro Federal de Educação Tecnológica Celso
Suckow da Fonseca
Rio de Janeiro – RJ
<http://lattes.cnpq.br/2425532680740956>

Daniel Kioshi Kawasaki Cavalcanti

Centro Federal de Educação Tecnológica Celso
Suckow da Fonseca
Rio de Janeiro – RJ
<http://lattes.cnpq.br/9273027795027682>

Rosemere de Araújo Alves Lima

Centro Federal de Educação Tecnológica Celso
Suckow da Fonseca
Rio de Janeiro – RJ
<http://lattes.cnpq.br/0433201124621636>

Marília Garcia Diniz

Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
LACAM
Rio de Janeiro – RJ
<http://lattes.cnpq.br/6597447489234947>

RESUMO: O objetivo deste trabalho foi analisar as possíveis causas que levaram à falha prematura de uma placa de aço inoxidável

utilizada como implante femoral. Para tal, foram utilizadas técnicas de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise química semi-quantitativa por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e teste de microdureza Vickers (HV) na área onde a fratura ocorreu. Pôde-se concluir que o processo que levou à fratura da prótese foi um mecanismo de fadiga originado à partir de defeito proveniente do processo de fabricação da placa.

PALAVRAS-CHAVE: Prótese femoral, aço inoxidável, fadiga.

FRACTURE FAILURE ANALYSIS IN NON-ABSORBIBLE PLATE FOR OSTEOSYNTHESIS

ABSTRACT: The objective of this study was to analyze the possible causes that led to the premature failure of a stainless steel plate used as a femoral implant. For this, optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), semi-quantitative chemical analysis by energy dispersive spectroscopy (EDS) and Vickers microhardness test (HV) were used in the area where the fracture occurred. It was concluded that the process that led to the fracture of the prosthesis was a mechanism of fatigue originated from a defect derived from the plate fabrication process.

KEYWORDS: Femoral prosthesis, stainless steel, fatigue.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico nas áreas da medicina e engenharia têm propiciado

o surgimento de novos materiais, biocompatíveis e resistentes à corrosão, a fadiga e ideais para a aplicação em implantes, tanto temporários quanto permanentes, como por exemplo as próteses ortopédicas. Estes materiais podem ser utilizados apenas durante o processo regenerativo de tecidos ósseos ou durante um tempo pré-determinado e funcional. Dentre os materiais que ganharam espaço para esse tipo de aplicação destaca-se o aço inoxidável por possuir boa ductilidade, excelente resistência à corrosão e à fadiga, baixo custo efetivo e fácil fabricação (LANDUCI, 2016).

Contudo, os implantes cirúrgicos são expostos a condições severas de trabalho como, por exemplo, ciclos de carregamento estáticos e dinâmicos, ambientes químicos agressivos, e portanto, diversas fraturas têm sido relatadas devido à falhas mecânicas ocasionadas de modo frágil, deformação plástica, corrosão por *pitting* ou fadiga. Em geral, estes mecanismos de falha podem estar relacionados à erros na concepção de projeto, *design*, ou baixa qualidade no processo de fabricação dos componentes utilizados como implantes, além de possíveis defeitos originados durante o processo cirúrgico de colocação destes materiais ou a condições inerentes à utilização (GARCIA, 2015).

A prótese objeto deste trabalho apresentou falha após 1 ano de uso e pertencia a um paciente do sexo feminino de 70 anos de idade, sedentário, com massa corporal equivalente a cerca de 57 kg. Segundo informações do cirurgião ortopedista que realizou a cirurgia e acompanhou a paciente em questão, o material deveria permanecer no mínimo 10 anos antes de qualquer procedimento de retirada. Não foram fornecidas radiografias ou quaisquer outras informações para a condução deste processo de análise de falha por fratura, apenas a placa fraturada.

MATERIAIS E MÉTODOS

O componente fraturado era uma placa reta com a presença de 8 furos e comprimento de 246mm destinada a união de fragmentos ósseos ou reconstrução de ossos dos membros inferiores, comercializada e fabricada pela Zimmer Biomet. Conforme informações presentes no catálogo, ela é classificada como sendo placa para osteossíntese de aço inoxidável, entretanto, não é fornecida a especificação do aço (ZIMMER, 2016).

Durante a inspeção visual do implante foram realizados registros fotográficos, identificação do componente, da região fraturada e análises dimensionais. Vale salientar que não ocorreu uma fratura total na seção do implante (Figura 1), isto é, o mesmo teve que ser submetido a um processo de finalização da fratura para a condução do processo de caracterização do mecanismo de falha do material.



Figura 1 - Placa de osteossíntese fraturada. A falha localizava-se à 117mm à partir do lado esquerdo do início da placa, no quarto furo. Notam-se as inscrições feitas pelo fabricante e que remetem à especificação do tipo de placa.

Em seguida, a placa foi conduzida ao corte metalográfico para a obtenção de amostra da seção transversal da peça, na qual as superfícies de fratura foram preservadas (Figura 2). A amostra foi levada à limpeza por banho ultrassônico imersa em acetona pureza analítica.

Para obtenção de aspectos fractográficos da superfície fraturada e análise química semi-quantitativa do material, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM-6510/LV, operando a 20Kv.

Com o intuito de revelar a microestrutura do material e verificar sua conformidade com os padrões normativos para biomateriais usados em próteses femorais, a amostra sofreu preparação metalográfica e ataque químico em solução Vilella (5ml HCl + 2gr Ácido Pícrico + 100ml Álcool Etílico), com tempo de exposição de 1 min e 20 segundos.

Para aferir a dureza do material (HV), foi utilizado um microdurômetro PANTEC MV-1000A no qual adotou-se uma carga de 200 gramas (1,96N) em um tempo de 10 segundos de aplicação. Foram realizadas 10 medidas em pontos aleatórios na seção transversal da amostra, segundo a norma ABNT NBR ISO 6507-1 (ABNT, 2008).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a inspeção visual pôde-se identificar que em alguns dos furos havia a

presença de marcas de deformação localizada, provavelmente ocasionadas durante a fixação ou retirada da placa do osso da paciente. Os furos foram identificados conforme Figura 2. Estas observações determinam como a peça foi manuseada e onde os esforços mecânicos foram feitos, podendo estar associados aos indícios de falhas.



Figura 2 - Placa fraturada com o furos identificados e amostra já cortada para análise da superfície de fratura e outras propriedades. Os furos 6 e 7 apresentaram marcas de deformação internas. Pedacos do cabo usado para a colocação da prótese ainda estavam na placa e estão identificados na imagem.

A amostra utilizada no MEV e nos demais testes foi retirada entre os furos 4 e 5 (Figura 2). A Figura 3 apresenta, em detalhe, os furos 6 e 7 com as marcações de deformações.

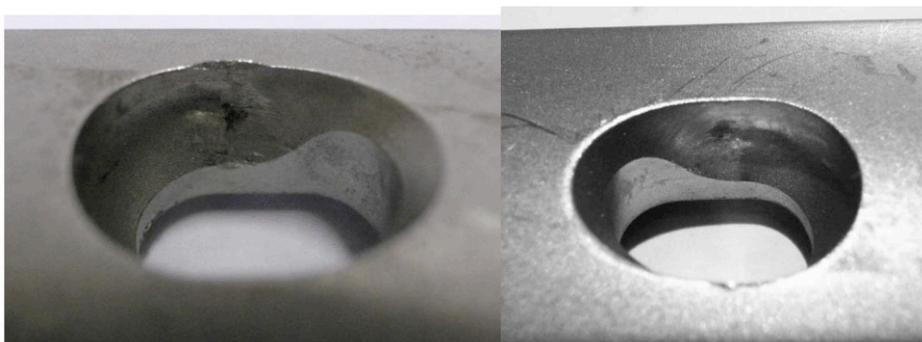


Figura 3 - Marcas de deformações encontradas nos furos 6 e 7, respectivamente.

A investigação visual mostrou que a peça apresentava outras marcas distribuídas ao longo de toda a sua extensão, contudo, essas marcas foram atribuídas ao processo cirúrgico de colocação e, posteriormente, de retirada da prótese após sua falha. A escolha das dimensões da placa e do local para a passagem de cabos de aço é uma decisão do cirurgião, em função de uma série de características do paciente e do local da fratura à ser recuperada. Não existem placas feitas sob medida, mas placas de variados tamanhos e que

são escolhidas conforme o paciente, entretanto, nem sempre a escolha é fácil uma vez que a variedade de alturas, massa corporal e local fraturado variam caso a caso. Além disso, a fixação deverá permitir a circulação sanguínea local e exercer as forças de compressão necessárias para a cicatrização do osso fraturado (GERVAIS B. et al., 2016).

Também foi possível constatar que a falha ocorreu no furo 4, distando de 117 mm contados a partir do lado esquerdo da peça em sua identificação (Figura 4), uma região que apresenta elevados concentradores de tensões, seja devido a morfologia do furo, seja pela descontinuidade do projeto da peça nesta seção uma vez que apresenta os furos elípticos com uma menor distância entre si quando comparados às demais seções da prótese (Figuras 4 e 5).



Figura 4 – Vista lateral da placa fraturada.



Figura 5 - Vista superior da placa fraturada indicando os furos onde ocorre redução da seção transversal útil e região de maior concentração de tensões.

A Figura 6 apresenta a superfície fraturada em escala macro, tanto a região de finalização induzida (A), quanto a região de provável início da fratura (B), esta última considerada para observação em MEV. Marcas características de uma fratura frágil (forma de leque) foram identificadas na região B, com a ponta do leque como uma região de provável início da fratura. (Q.Q. YU et al., 2013; KATHLEEN A. LEWICKI et al., 2016).

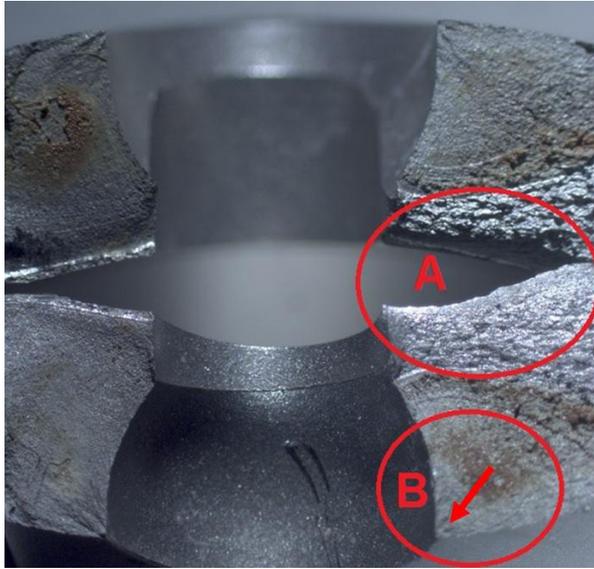


Figura 6 - Superfície da fratura, 10x. Região de provável início da falha indicado.

A Figura 7 exemplifica todos os espectros de energia característica obtidos por EDS para os elementos presentes no material analisado. Os resultados confirmaram tratar-se de um aço do tipo inoxidável. A Tabela 1 apresenta um ranqueamento dos elementos identificados e que estão de acordo com a composição química do aço AISI 316L, sendo este um aço inoxidável austenítico bastante usado para implantes temporários (LANDUCI, 2016; CASATI et al., 2016).

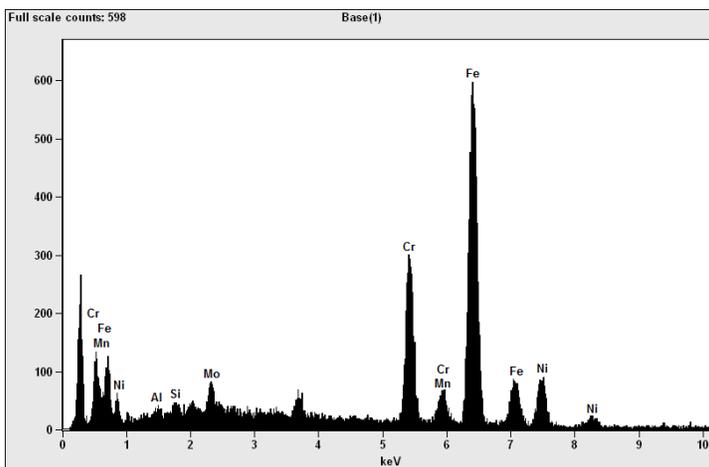


Figura 7 – Espectro das energias características dos elementos presentes na prótese fraturada obtido por EDS.

Uma comparação entre os resultados semi quantitativos de elementos no material analisado (Tabela 1) e a composição química do aço AISI 316L (Tabela 2) comprova que a placa era deste aço.

Elemento	Peso %	Peso % Erro	Atom %	Atom % Erro
<i>Cr K</i>	18,72	+/- 0,50	20,05	+/- 0,54
<i>Ni K</i>	12,3	+/- 0,92	11,67	+/- 0,87
<i>Mo L</i>	4,08	+/- 0,29	2,37	+/- 0,17
<i>Mn K</i>	1,76	+/- 0,33	1,79	+/- 0,33
<i>Si K</i>	0,6	+/- 0,10	1,18	+/- 0,19
<i>Al K</i>	0,55	+/- 0,11	1,13	+/- 0,23
Total	100		100	

Tabela 1 – Elementos presentes e percentagem relativa.

ELEMENTOS	AISI 316L	ISO 5832-1*	ASTM F138/ ASTM F139
Carbono (C)	0,03 máx.	0,03 máx.	0,03 máx.
Manganês (Mn)	2 máx.	2,0 máx.	2,00 máx.
Fósforo (P)	0,045 máx.	0,025 máx.	0,025 máx.
Enxofre (S)	0,03 máx.	0,010 máx.	0,010 máx.
Nitrogênio (N)	0,010 máx.	0,10 máx.	0,1 máx.
Cromo (Cr)	16 – 18	17,0 – 19,0	17,00 – 19,00
Molibdênio (Mo)	2 – 3	2,25 – 3,0	2,25 – 3,00
Níquel (Ni)	10 – 14	13,0 – 15,0	13,00 – 15,00
Cobre (Cu)	--	0,50 máx.	0,50 máx.
Silício (Si)	0,75 máx.	1,0 máx.	0,75 máx.
Ferro (Fe)	Balanço	Balanço	Balanço

* Equivalente à norma brasileira NBR ISO 5832-1.

Tabela 2 - Composição química do aço e suas correspondentes nas normas.

Fonte: Boletim informativo (ANVISA, 2011).

O AISI 316L austenítico possui baixo teor de carbono e é utilizado para inúmeras aplicações biológicas. Há um consenso em relação à necessidade de estrutura metalúrgica homogênea para implantes e próteses, para garantias de resistência à fadiga e a corrosão.

Portanto, devem possuir estrutura austenítica, de tamanho uniforme e grãos finos, com poucas inclusões e ter a obrigatoriedade de resistir em testes de corrosão intergranular (ANVISA, 2011).

Em relação ao níquel que é diretamente responsável pela estabilidade microestrutural do aço, combinado com a propriedade química do fósforo e enxofre, podem deixar o aço suscetível a falhar por fadiga e ataques de corrosão. Assim, o AISI 316L possui uma faixa de permissão menor destes elementos em sua concepção, quando comparado aos austeníticos ISO 5832-1, ASTM F138 E ASTM F139.

Em relação ao níquel, cromo e molibdênio, suas faixas de concentração são maiores quando comparados com ISO 5832-1 e ASTM F138, com isso resultam em uma maior proteção contra a corrosão por pites, já que os mesmos são elementos que constituem a camada de passivação na superfície do aço (BUSS, DONATH & VICENTE, 2011; CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Após a análise EDS foram realizadas medidas de teste de dureza Vickers. Nesse teste, revelou-se que o valor médio da dureza medida equivale a 402,5 HV_{0,2} ± 29,7, confirmando, portanto, que o aço em questão é o AISI 316L no estado ¾ duro, conforme Tabela 3. O estado ¾ duro remete a um certo grau de dureza gerado pelo processo de fabricação e que busca melhoria de propriedades, tal como aumento da resistência à fadiga.

Características Mecânicas

Dureza HV (Vickers)

Estado	Tipo de Aço										
	301	302	304	304 L	316	316 L	321	409	410	420	430
Recozido	≤ 195	≤ 200	≤ 180	≤ 180	≤ 195	≤ 195	≤ 195	≤ 180	≤ 195	≤ 200	≤ 180
1/4 Duro	260/ 310	270/ 320	250/ 300	240/ 290	270/ 320	270/ 320	270/ 320	-	-	-	-
1/2 Duro	310/ 360	310/ 380	300/ 350	290/ 340	320/ 370	320/ 370	320/ 370	-	-	-	-
3/4 Duro	360/ 410	370/ 430	350/ 400	340/ 390	370/ 420	370/ 420	370/ 420	-	-	-	-
Duro	390/ 440	410/ 470	390/ 440	380/ 430	410/ 460	400/ 450	-	-	-	-	-
Extra-Duro	430/ 510	450/ 520	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Temperado (Dureza HRC)	-	-	-	-	-	-	-	-	51	51	-

Tabela 3 - Especificação técnica dos aços inoxidáveis (Armco, 2017).

As Figuras 8, 9 e 10 exemplificam os aspectos microestruturais obtidos. Eles apresentaram-se como grãos austeníticos, de geometria equiaxial e tamanho uniforme.

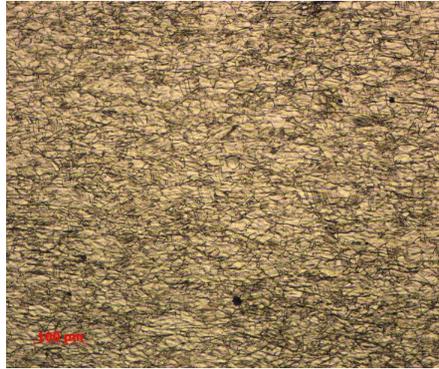


Figura 8 - Ataque Vilella, 100x.

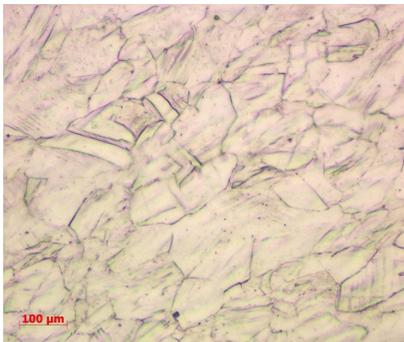


Figura 9 - Ataque Vilella, 500x.

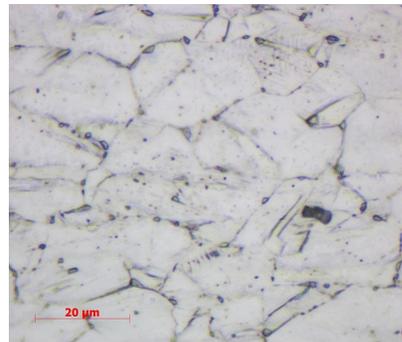


Figura 10 - Ataque Vilella, 1000x.

Um elevado grau de pureza no aço austenítico é exigido para aços inoxidáveis e não magnéticos utilizados como placas femorais. A reduzida presença de micro inclusões não-metálicas e a ausência da ferrita reduz a suscetibilidade a corrosão intergranular fazendo com que o material esteja de acordo com a norma ASTM F138, pré-estabelecida pela ANVISA de utilização de aços inoxidáveis em implantes.

A estrutura austenítica homogênea auxilia na resistência à corrosão bem como na resistência à fadiga (ANVISA, 2011). Os aspectos microestruturais obtidos parecem estar de acordo com as exigências da ANVISA, entretanto, esta conclusão está baseada apenas nos aspectos de MO.

Aspectos fractográficos revelaram a presença de pequena região deformada junto à borda da superfície interna na amostra obtida do furo número 4 (Figura 5 e Figura 6, região B), muito provavelmente proveniente do processo de fabricação, conforme melhor observado na Figura 11. Este pequeno defeito foi observado em escala macro, entretanto, somente em maiores magnificações foi possível a confirmação. Defeitos superficiais de usinagem geram pontos de concentração de tensões que podem levar dispositivos submetidos a carregamentos a um processo de falha, principalmente em situações de

carregamentos cíclicos (CANALE et al., 2008).

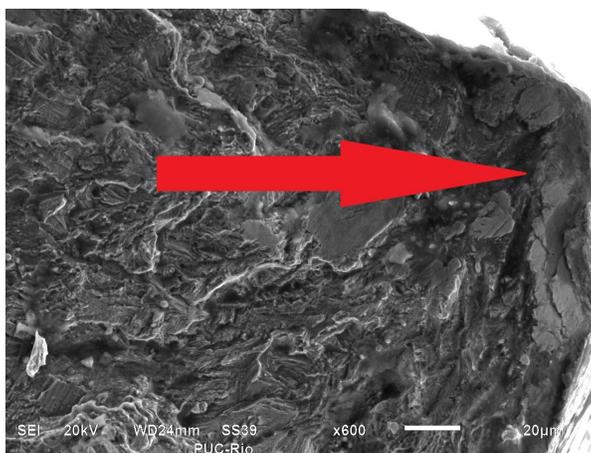


Figura 11 - Aspecto fractográfico, presença de defeito de fabricação/usinagem indicado, 600x.

As Figuras 12 e 13 exemplificam os aspectos da morfologia da superfície fraturada obtidos. Um aspecto típico de mecanismo de fratura por fadiga, com a presença de estrias na superfície, pôde ser observado em toda a extensão da fratura. Os ciclos de carregamento provocam o avanço da frente de propagação da trinca e formam as estrias ou pequenos degraus de espaçamento em escala micrométrica (LOPES, 2016).

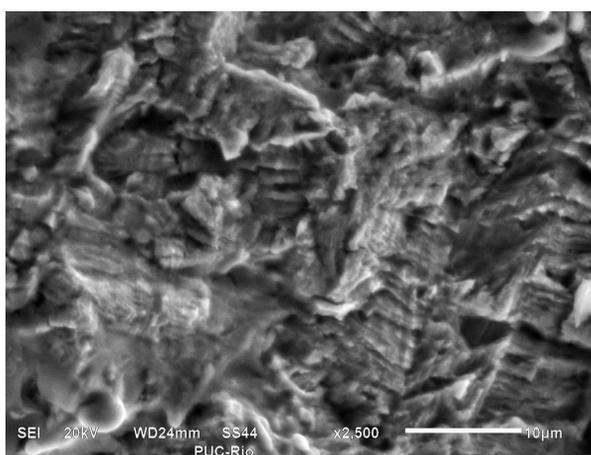


Figura 12 - Aspecto fractográfico, de 2500x.

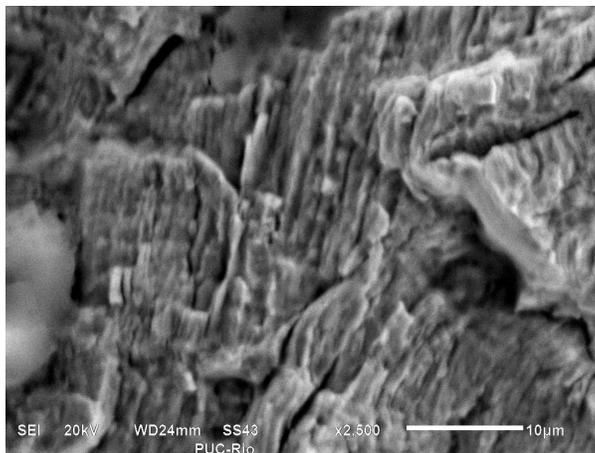


Figura 13 - Aspecto fractográfico apresentando estrias de fadiga associadas com o trincamento secundário na superfície de fratura. MEV, 2500x.

O defeito provocado na fabricação pode ter contribuído como um concentrador de tensões, sob o qual uma trinca foi nucleada e, posteriormente, propagada ao longo da utilização do implante. Essa situação justifica uma falha à tensões mais baixas daquelas às quais o material em condições normais resistiria e o reduzido tempo de operação do material na paciente, isto é, falhas em tensões abaixo do limite de escoamento do aço AISI 316L que é 231 MPa no estado recozido. (LANDUCI, 2016).

CONCLUSÕES

Pôde-se concluir que houve falha por fadiga devido a cargas cíclicas geradas no uso da prótese e que o ponto de início do processo de propagação da trinca que levou à falha catastrófica, muito provavelmente, foi uma falha superficial de fabricação / usinagem.

O material atende as normas brasileiras ABNT para a comercialização do mesmo para implantes temporários, entretanto, não passa em ensaios de corrosão e resistência estabelecidos em norma ASTM F138-08 (ANVISA, 2011).

Recomenda-se uma maior precaução e controle de qualidade tanto na linha de construção como nos modais de transporte e estocagem a fim de que o componente mecânico seja oferecido ao paciente e ao médico responsável pela cirurgia a melhor condição da prótese.

A realização de ensaios de flambagem e a comparação com resultados de ensaios de fadiga em flexão irão garantir a qualidade isotrópica do material.

REFERÊNCIAS

1. Armco. Disponível em: <http://www.armco.com/>. Acesso em: 06 de fevereiro de 2017.

2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISO 5832-1. Implantes cirúrgicos - Materiais metálicos Parte 1: Aço inoxidável conformado, 2008.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR NM ISO 6507-1: Materiais metálicos – Ensaio de dureza Vickers. Parte 1: Método de Ensaio. Rio de Janeiro, 2008.
4. ASTM F138-08 - Standard specification for wrought 18 chromium - 14 nickel- 2.5 molybdenum stainless steel bar and wire for surgical implants – 01/05/2008 – REVISÃO 8.
5. AZEVEDO, C. R. F.; JUNIOR, E. H., Failure Analysis of surgical Implants of Brazil, Engineering Failure Analysis, EUA, v. 9, n. 6, p. 621-633, jun. 2010.
6. BOLETIM INFORMATIVO DE TECNOVIGILÂNCIA – ANVISA. comparação entre ligas de aço inox ASTM F138 e ASTM A276-10 (316L), 2011.
7. BOLETIM INFORMATIVO DE TECNOVIGILÂNCIA – ANVISA. Utilização de aços inoxidáveis em implantes- ISSN 2178-440X, 2011.
8. BUSS, G., DONATH, K. & VICENTE, M., Utilização de aços inoxidáveis em implantes, 2011.
9. CALLISTER, WILLIAM D.; RETHWISCH, DAVID G., Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução. 9. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 912 p., 2016.
10. CANALE, L.C.F.; MESQUITA, R.A.; TOTTEN, G.E. (Org.). Failure Analysis of Heat Treated Steel Components. Ohio: Asm International Materials Park, 636 p., 2008.
11. CASATI, R.; J.LEMKE; VERDANI, M.. Microstructure and Fracture Behavior of 316L Austenitic Stainless Steel Produced by Selective Laser Melting. Journal Of Materials Science & Technology. Milano, p. 738-744. 24, jun. 2016.
12. GERVAIS B., VADEAN A., RAISON M., BROCHU M., Failure analysis of a 316L stainless steel femoral orthopedic implant, 2016.
13. GOMES, L. S. & RIGOL, J. P., Mecanismos de Falhas Assépticas dos Implantes Artroplásticos de quadril, 2010.
14. GUERRA, F. L.; GARCIA, S. E.; JUAREZ, H. A.; HERNANDEZ, R. Failure analysis in 316l stainless steel supra condylar blade plate, 2015.
15. KATHLEEN A. LEWICKI, BSa, *, AUDREY J. MARTIN, BSa , JOHN-ERIK BELL, Mdb , DOUGLAS W. VAN CITTERS, PhDa, Fatigue failure of reverse shoulder humeral tray components of a single design, Journal of shoulder and elbow surgery, 2016.
16. LANDUCI, M. C., Caracterização das propriedades mecânicas de biomateriais. Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2016.
17. LOPES, JHONATAN DA PONTE. Análise de vida à fadiga sob carregamentos não proporcionais através de modelo de dano contínuo. Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

18. SOARES, G. A., Rede de tecnologia & inovação, 2005.
19. Q. Q. YU; T. CHEN; X. L. ZHAO; Z. G. XIAO, Fatigue behavior of CFRP strengthened steel plates with different degree of damage, *Thin-Walled Structures* 69, 10 - 17, 2013.
20. Zimmer. Disponível em: <http://www.zimmer.com/>. Acesso em: 02 dezembro de 2016.

PROTEÇÃO ANTICORROSIVA PARA ESTRUTURAS DE AÇO EM ATMOSFERAS INDUSTRIAIS E MARINHAS COM SISTEMA DE TINTA BASE AQUOSA ACRÍLICA

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 03/01/2021

Idalina Vieira Aoki

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
São Paulo/SP
<http://lattes.cnpq.br/6202929118529990>

Fernando Cotting

Universidade Federal de Minas Gerais
Belo Horizonte/MG
<http://lattes.cnpq.br/3373558974232568>

Paulo Cezar Maziero Tiano

NOVAS TENDÊNCIAS Promoções e treinamento EIRELI
São Paulo/SP
<http://lattes.cnpq.br/4161942203950042>

RESUMO: As resinas acrílicas representam um dos polímeros mais utilizados em revestimentos de proteção de manutenção industrial. Os principais tipos de revestimento que utilizam a tecnologia de acrílico são poliuretanos acrílicos hidroxilados com dois componentes, que são frequentemente baseados em polióis acrílicos com excelente durabilidade exterior e tintas decorativas látex à base de água acrílico, que são frequentemente usadas pela facilidade de aplicação e por serem monocomponente. Esse artigo foca em acrílicos específicos e especiais com polímeros tipo auto-reticulante, em um sistema monocomponente, aplicado direto ao metal, avaliando suas propriedades de proteção

contra a corrosão para estruturas de aço, expostas sob condições atmosféricas agressivas. As avaliações das propriedades anticorrosivas foram realizadas seguindo a norma ISO 12944-6 com resultados de 1440 h em teste de névoa salina neutra (ISO 7253), 720h no teste de câmara úmida (ISO 6270) e 4200h no teste cíclico (névoa salina, UVB e temperatura -18°C) ISO 20340 e seguindo a norma ISO 16773 para a caracterização do comportamento à corrosão com a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados mostraram que com apenas uma única camada da proposta tinta à base de água acrílica DTM funciona como um sistema de pintura recomendado para ser aplicado no substrato de aço, apresentando uma elevada durabilidade em ambientes C4, C5-M e C5-I, o que indica que se pode substituir um sistema composto de primer de epóxi clássico e um acabamento PU com uma menor espessura e apenas 50 g/L de VOC.

PALAVRAS-CHAVE: Tintas à base água, ambientes agressivos C4 e C5, revestimento acrílico.

STEEL STRUCTURES CORROSION PROTECTION IN THE INDUSTRIAL AND MARINE ENVIRONMENT BY WATERBORNE ACRYLICS DTM (DIRECT TO METAL) PAINT SYSTEM

ABSTRACT: Acrylic resins represent one of the most used polymers in industrial maintenance protection coatings. The main types of coatings that use acrylic technology are two-component hydroxylated acrylic polyurethanes, which are often based on acrylic polyols with excellent

exterior durability and decorative acrylic water-based latex paints, which are often used for ease of application and be single component. This article focuses on specific and special acrylics with self-crosslinking polymers in a single component and DTM system and describes their corrosion protection properties for steel structures in aggressive atmospheric conditions. The anti-corrosion properties evaluations were carried out following the ISO 12944-6 standard with results of 1440h in the neutral salt spray test (ISO 7253), 720h in the wet chamber test (ISO 6270) and 4200h in the cyclic test (salt spray, UVB and freezer -18°C) ISO 20340 and following the ISO 16773 standard for the characterization of the corrosion behavior with the electrochemical impedance spectroscopy technique. The results showed that just as a single layer of this proposed ecological DTM acrylic water-based paint works as a paint system recommended to be applied on steel substrate with high durability for C4, C5-M and C5-I equivalent categories atmospheric corrosivity (ISO 12944-2) which indicates that a system consisting of a classic epoxy primer and a PU finish with a lower thickness and only 50 g/L VOC can be replaced.

KEYWORDS: Water-based coatings, aggressive environments C4 and C5, acrylic coating.

1 | INTRODUÇÃO

Os revestimentos à base de resinas acrílicas são uma categoria de produtos que abrange uma ampla variedade de aplicações e requisitos de desempenho. A primeira tinta decorativa tipo látex acrílico foi desenvolvida em 1953. Desde então, os acrílicos têm alcançado uma posição dominante no mercado de revestimentos arquitetônicos, onde eles oferecem benefícios como excelente retenção de brilho, cor e adesão a multi-substratos em revestimentos externos, e boa lavabilidade, resistência ao *blocking* e propriedades de aplicação em bricolagem em revestimentos internos. Algumas pessoas podem se surpreender, pois os acrílicos são utilizados também para manutenção industrial em substratos metálicos, com substratos de concreto cujo desenvolvimento se deu pela primeira vez na década de 1960 (Croll, 2007). Durante os anos 1970, as inovações nos polímeros e formulações de aditivos (por exemplo, pigmentos anticorrosivos) levou a uma melhor compreensão de como os revestimentos de acrílico à base de água podem ser mais bem formulados para evitar a corrosão de metais ferrosos promovendo assim à sua melhoria contínua (Gourke, 1977). Uma maior aceitação na indústria de tintas dos acrílicos à base de água ocorreu na década de 1980, devido à introdução de novos produtos com maior resistência à corrosão, bem como a introdução de acabamentos acrílicos aplicados direto ao metal (DTM), que foram utilizados como camadas de acabamento e anticorrosivas (Flynn, 1989). Grande parte do crescimento das tintas acrílicas à base de água tem sido à custa de sistemas base solvente substituindo tintas alquídicas, proporcionando ao usuário final uma melhora substancial à saúde humana e na segurança do meio ambiente. Hoje, acrílicos são muito utilizados em revestimentos de proteção para estruturas de aço e concreto, normalmente em ambientes de média agressividade. As tintas acrílicas representam de 15 a 20% em volume de revestimentos consumidos pelo setor de manutenção industrial

nos Estados Unidos da América (“Global Paint & Coatings Industry Market Analysis”, 2011) e são usadas em uma variedade de aplicações, tais como acabamento industrial geral do metal, madeira e substratos plásticos, tintas de demarcação viária e revestimentos de impermeabilização (Procopio, 2013).

Fabricantes de tintas e seus fornecedores de matérias-primas têm trabalhado frequentemente no desenvolvimento de tecnologias de revestimentos que oferecem propriedades múltiplas de desempenho que podem parecer ser difícil de realizar em um único revestimento. Atingir estas propriedades contrastantes pode ser ainda mais complicado em um revestimento à base de água em uma tinta mono componente termoplástica tal como um látex acrílico, em que a reticulação polimérica não está disponível para constituir propriedades tais como a resistência química e durabilidade exterior. Novos estudos com polímeros acrílicos e acrilato e derivações com cloreto de vinilideno (Fu *et al.*, 2015) demonstram excelente resistência no salt spray em até 800 horas, mas após esse tempo de envelhecimento a manutenção da aderência no sistema de DTM é muito importante para manter a integridade do metal. A dicotomia entre o baixo teor de compostos orgânicos voláteis (VOC) e boas propriedades de dureza é outro exemplo que está sendo ativamente desenvolvido em ambos os mercados de revestimentos arquitetônicos e industriais e é um alvo particularmente difícil para polímeros acrílico à base de água (Clamen *et al.*, 2011).

Para proteção anticorrosiva em ambientes extremamente agressivos, como sistemas de pintura industriais e marítimos, usam-se primer ricos em zinco, primer epóxi como revestimento intermediário e como proteção de barreira e acabamentos poliuretanos para terminar o sistema, que atualmente é a melhor tecnologia ainda em uso recomendada para aplicações em ambientes muito agressivos (Almeida *et al.*, 2006; Athawale e Nimbalkar, 2011; Murphy, 1995). Revestimentos ecológicos foram testados como tinta à base de água epóxi, tintas com alto teor de sólidos e outros sistemas com os resultados bons para ambientes C4 e C5-M (Almeida *et al.*, 2006).

Assim, este trabalho tem como objetivo estudar novas possibilidades de revestimentos acrílicos à base de água com o conceito DTM, avaliando suas propriedades de proteção contra corrosão.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A tinta foi aplicada com pistola de aplicação por pulverização sobre os corpos de prova de aço carbono jateado. Cada corpo de prova apresentou camada seca homogênea e aparência livre de escorrimentos, sujeiras, crateras, pinholes, empolamentos e over spray. A espessura da película seca foi em torno de 200 μm , medidos de acordo com a norma ISO 2808 (International Organization for Standardization, 2007a) e não excedeu em 20% o valor especificado. As condições de secagem dos corpos de prova pintados foram de quatro semanas em atmosfera natural (23 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ / (50 ± 5) % de umidade relativa do

ar, conforme definido na norma ISO 554 (International Organization for Standardization, 1976), antes do teste de envelhecimento. Os painéis foram cortados nas dimensões de 150 mm x 70 mm para ensaio UV seguindo a ASTM G154 (American Society for Testing and Materials, 2000) e para outros testes nas dimensões de 150 mm x 100 mm. Sua superfície foi preparada com jateamento abrasivo grau SA 2 ½ conforme definido na ISO 8501-1 (International Organization for Standardization, 1988) até perfil de rugosidade 50 a 70 μm . Foram utilizados três corpos de prova (triplicata) para cada condição de teste.

2.1 Métodos de teste para desempenho em laboratório

A coleção de normas - ISO 12944 - destina-se a dar informações sob proteção de estruturas metálica com pinturas, composta de 8 normas. Elas são escritas para profissionais que têm algum conhecimento técnico. Supõe-se também que o usuário das normas ISO 12944 está familiarizado com outras normas internacionais pertinentes, em particular aquelas que lidam com a preparação da superfície, como também com os regulamentos locais e relevantes. A parte ISO 12944-6 (International Organization for Standardization, 2018) especifica métodos de ensaio de laboratório e condições de ensaio para a avaliação dos sistemas de pintura para a proteção contra a corrosão de estruturas metálicas. Os resultados do teste devem ser considerados como uma ajuda na escolha de sistemas de tintas adequadas e não como informação exata para determinar a durabilidade. Alguns testes da norma ISO 12944-6 não são aplicáveis a muitos sistemas de pintura à base de água. No entanto, alguns sistemas de pintura à base de água são passíveis de teste e de avaliação, usando os procedimentos aqui descritos, e os seus resultados podem ser levados em conta. Para este projeto o objetivo é caracterizar essa tinta DTM acrílicas à base de água para a categoria de corrosividade C4, C5-I e C5-M e faixa de durabilidade alta (HIGH), conforme definido na norma ISO 12944-2 (International Organization for Standardization, 2017a). Os testes e a duração dos ensaios apresentados na Figura 1 são destinados para sistemas de tintas aplicadas em substratos de aço. Para sistemas de tintas destinadas à categoria de corrosividade C5-I da ISO 2812-1 (International Organization for Standardization, 2017b) procedimento pode ser substituída ou completada pela ISO 3231 [29] utilizando a duração do teste, 240 h (10 ciclos) para a durabilidade baixa, 480 h (20 ciclos) para a durabilidade “média” e 720 h (30 ciclos) para alta durabilidade.

Corrosivity category as defined in ISO 12944-2	Durability ranges	ISO 2812-1 ¹⁾ (chemical resistance)	ISO 2812-2 (water immersion)	ISO 6270 (water condensation)	ISO 7253 (neutral salt spray)
		h	h	h	h
C2	Low	—	—	48	—
	Medium	—	—	48	—
	High	—	—	120	—
C3	Low	—	—	48	120
	Medium	—	—	120	240
	High	—	—	240	480
C4	Low	—	—	120	240
	Medium	—	—	240	480
	High	—	—	480	720
C5-I	Low	168	—	240	480
	Medium	168	—	480	720
	High	168	—	720	1 440
C5-M	Low	—	—	240	480
	Medium	—	—	480	720
	High	—	—	720	1 440
Im1	Low	—	—	—	—
	Medium	—	2 000	720	—
	High	—	3 000	1 440	—
Im2	Low	—	—	—	—
	Medium	—	2 000	—	720
	High	—	3 000	—	1 440
Im3	Low	—	—	—	—
	Medium	—	2 000	—	720
	High	—	3 000	—	1 440

1) Use method 1 (see 5.6 for the chemicals used). The purpose of the chemical-resistance test is not the assessment of corrosion protection properties but to assess the ability of a system to withstand highly industrial environments. Thus, the test duration remains the same whatever the durability range is.
For corrosivity category C5-I, the ISO 2812-1 procedure can be replaced or supplemented by the ISO 3231 test (10 cycles, 240 h for "low" durability; 20 cycles, 480 h for "medium" durability; and 30 cycles, 720 h for "high" durability).

Figura 1 Procedimento de teste para tinta aplicadas sobre aço segundo ISO 12944-6 (International Organization for Standardization, 2018)

2.1.1 Avaliações antes do teste de envelhecimento

Antes dos painéis pintados serem colocados nos testes de corrosão acelerada ou envelhecimento, a tinta deve ser caracterizada pela sua aderência ao substrato. Antes do ensaio de envelhecimento, a aderência deve atender o requisito mínimo de $X_1 Y_1$ no ensaio de corte em X em conformidade com a norma ISO 16276-2 (International Organization for Standardization, 2007b), embora a recomendação de espessura seja superior a $250 \mu\text{m}$ para o corte em X, este teste foi usado porque é o mais adequado para a espessura de $200 \mu\text{m}$.

2.1.2 Avaliações depois dos testes de envelhecimento

Para a avaliação de defeitos nos painéis após o envelhecimento artificial, foi utilizada a coleção de normas ISO 4628. As normas ISO 4628 definem um sistema para indicar a quantidade e tamanho de defeitos e a intensidade das mudanças na aparência dos revestimentos e descreve os princípios gerais do sistema utilizado na norma ISO 4628. Esse sistema destina-se a ser utilizado, em particular, para defeitos causados por envelhecimento e às condições atmosféricas, e por mudanças uniformes, tais como mudanças de cor, por exemplo, o amarelecimento. As outras partes da ISO 4628 fornecem padrões de pictogramas ou outros meios para avaliar determinados tipos de defeitos. A Tabela 1 apresenta os requisitos de testes de avaliação após o envelhecimento artificial.

Teste	Tempo de avaliação	Requisitos	Norma	Referência
Adesão corte em X	24 horas depois do teste	X_1, Y_1 mínimo	ISO 16276-2	(International Organization for Standardization, 2007b)
Empolamentos	Avaliação imediatamente após o teste	0 (S0)	ISO 4628-2	(International Organization for Standardization, 2016a)
Corrosão	Avaliação imediatamente após o teste	Ri 0	ISO 4628-3	(International Organization for Standardization, 2016b)
Craqueamento	Avaliação imediatamente após o teste	0 (S0)	ISO 4628-4	(International Organization for Standardization, 2016c)
Esfolheamento	Avaliação imediatamente após o teste	0 (S0)	ISO 4628-5	(International Organization for Standardization, 2016d)
Corrosão ao redor da incisão	Avaliação imediatamente após o teste	1 mm máximo	ISO 4628-8	(International Organization for Standardization, 2012)

Obs.: qualquer defeito dentro de 1 cm das bordas do painel não deve ser considerado como defeito.

Tabela 1 – Avaliação depois dos testes de envelhecimento, normas e requisitos

2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - Avaliação da Tinta conforme ISO 16773 (International Organization for Standardization, 2009a)

Medidas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímicas (EIS) foram utilizadas para avaliar o desempenho na proteção contra a corrosão das amostras revestidas com tinta acrílica DTM em solução eletrolítica com NaCl 3,5%. Medições de EIS foram realizadas no potencial de circuito aberto para diferentes tempos de imersão utilizando um analisador de frequência Gamry Referência 600 potenciostato/galvanostato controlado por software Gamry Framework. Foi adotada uma faixa de frequência de 100 kHz a 5 MHz, com um potencial de perturbação de amplitude sinusoidal de 10 mV rms.

2.3 Caracterização da Morfologia

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um equipamento Philips XL 30 juntamente com um espectrofotômetro EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). As amostras pintadas após 48 h de imersão em 3,5% de NaCl foram analisadas e preparadas previamente com depósito por deposição a arco de carbono para torná-las condutoras e evitar a saturação da imagem. A análise por EDS- espectroscopia de energia dispersiva de raios X foi realizada em algumas regiões particulares.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Testes em câmara de névoa salina segundo a ISO 7253 (International Organization for Standardization, 2001)

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos após 720 horas e 1440 horas de teste. Nestas imagens pode-se ver que o painel branco revestido (à esquerda) e à direita da mesma área sem pintura (ele foi removido após ensaio) que tornam fácil de calcular o avanço de corrosão a partir da incisão. Não é possível observar por inspeção visual depois de 720 e 1440 horas, empolamentos, oxidação, fissuras ou descamação do revestimento. Ao calcular o avanço de corrosão seguindo a norma ISO 4628-8 (International Organization for Standardization, 2012), produtos de corrosão detectados não excedem 1 mm para ambos os lados a partir da incisão. Os resultados mostram que o revestimento é aprovado para categoria C5.

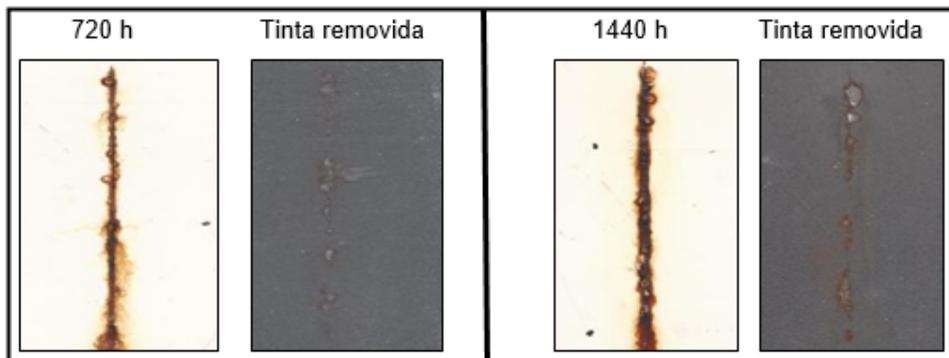


Figura 2 – Aspecto dos painéis depois de 720h e 1440h expostas na câmara de Salt Spray (revestida – à esquerda e revestimento removido - direita)

3.2 Testes em câmara de umidade saturada segundo a ISO 6270 (International Organization for Standardization, 1980)

A Figura 3 representa os resultados obtidos após 480 horas e 720 horas de teste. Nestas imagens podemos ver o painel branco (à esquerda) e à direita da mesma área sem pintura (removida). Não se pode notar por inspeção visual após 480 e 720 horas empolamentos, corrosão, rachaduras ou descamação no revestimento. Os resultados mostram que o revestimento é aprovado para categoria C5.

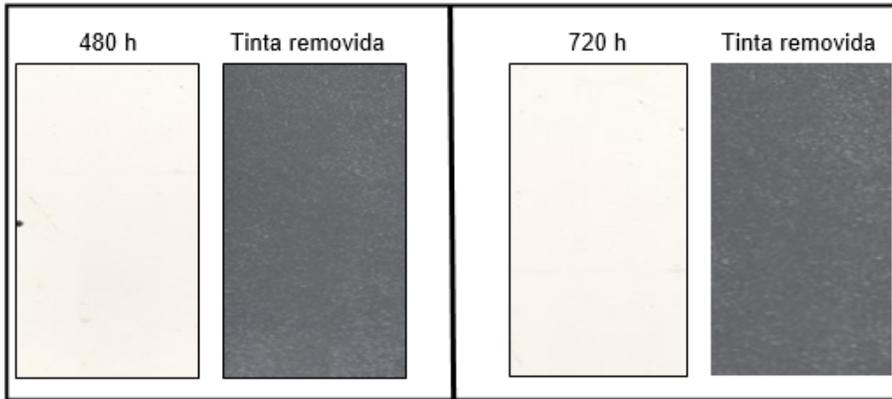


Figura 3 – Aspecto dos painéis depois de 480h e 720h expostas na câmara de umidade saturada (revestida – à esquerda e revestimento removido - direita)

3.3 Imersão para avaliação da Resistência Química conforme a ISO 2812-1 (International Organization for Standardization, 2017b)

Teste de estresse químico para C5-I Categoria empregando solução aquosa NaOH a 10% (m/m) e solução aquosa de H_2SO_4 a 10% (m/m) foram realizados em painéis revestidos. A Figura 4 apresenta os resultados de testes de resistência química em ambas as soluções, alcalina e ácida, após 168 horas de imersão. Nestas imagens o painel branco (à esquerda) e o painel à direita sem pintura (removida) podem ser observados. Por inspeção visual após 168 horas, não é possível observar empolamentos, corrosão, rachaduras ou descamação. Estes testes são importantes para testar metais para as estruturas que vão estar em contacto com agentes químicos.

Os resultados mostram que o revestimento é aprovado para categoria C5-I.

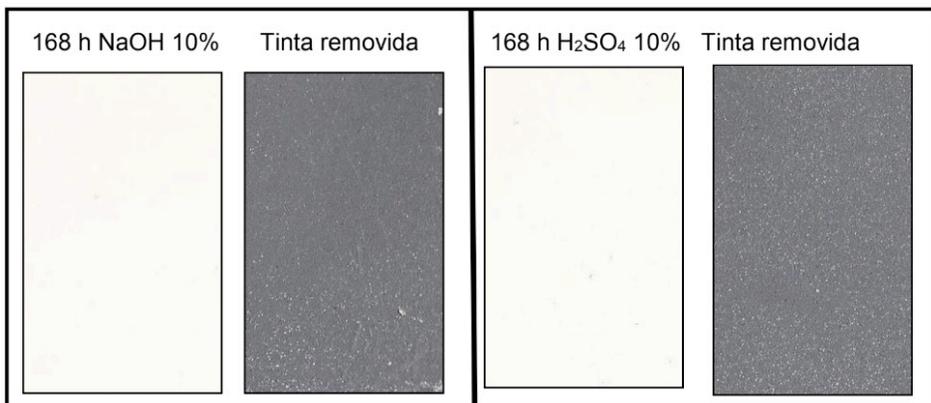


Figura 4 - Aspecto dos painéis após 168h imerso em NaOH 10% e 168h imerso em H_2SO_4 10% (revestida – à esquerda e revestimento removido - direita)

3.4 Estresse químico em atmosfera contendo dióxido de enxofre conforme ISO 3231 (International Organization for Standardization, 1993)

Foi realizado teste de estresse químico para C5-I categoria expondo painéis revestidos numa atmosfera contendo 17.067 ppm de SO_2 . A Figura 5 apresenta os resultados da exposição numa atmosfera contendo 2 L de dióxido de enxofre em um volume total de 300 L, após 240, 480 e 720 horas. Nestas imagens podemos ver o painel branco (à esquerda) e o mesmo à direita, da mesma área sem pintura (removida). Não é possível ver após 240 horas de exposição qualquer formação de empolamentos, corrosão, fissuras ou descamação do revestimento. Depois de 480 e 720 horas se pode ver produtos de corrosão (cor marrom). Os compostos de enxofre foram detectados por EDS na superfície do aço de carbono para os maiores tempos de exposição. Estes testes são importantes porque representam áreas poluídas como nas grandes cidades e complexos industriais e confirmou o bom desempenho do revestimento categoria o merecimento C5-I.

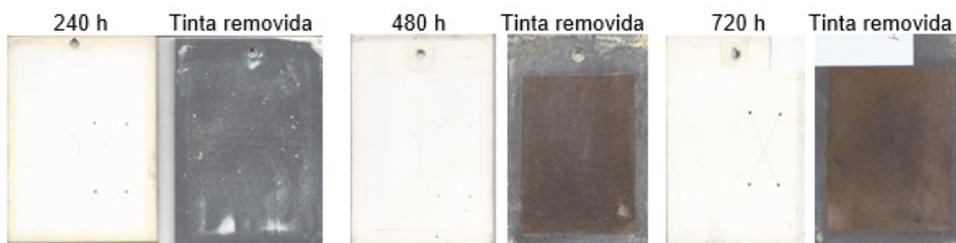


Figura 5 - Aspecto dos painéis depois de 240, 480 and 720 horas expostas na atmosfera com 17067 ppm de dióxido de enxofre (revestida – à esquerda e revestimento removido - direita)

3.5 Teste Adicional de desempenho – Estresse com radiação UV conforme ASTM D 4587-11 (American Society for Testing and Materials, 2019)

Considerou-se necessário para determinar a capacidade do sistema de pintura para fornecer proteção contra a corrosão, submetê-lo a um teste cíclico usando radiação ultravioleta (UV) e condensação. O teste cíclico foi realizado de acordo com a ASTM D 4587-11 (8 horas a radiação UVA a 60°C e 4 horas de condensação a 50°C para pinturas industriais). A Figura 6 apresenta os resultados ao fim de 500, 1000 e 1500 horas de exposição. O painel branco (à esquerda) e a mesma área com pintura removida, na direita, podem ser observados na Figura 6. Em todos os casos, pode-se notar a perda de brilho, mas o filme de tinta não apresentou escamação e manteve a excelente aderência. Sem empolamentos, corrosão e descamação. Apesar deste teste não ser classificado como um método de avaliação de desempenho de corrosão na norma ISO-12944-6 (International Organization for Standardization, 2018), os resultados mostraram uma película de revestimento com boa integridade porque não foi detectado gizamento.



Figura 6 – Aspecto dos painéis depois de 500, 1000 e 1500 horas expostas no teste ciclico de radiação UV (revestida – à esquerda e revestimento removido - direita)

3.6 Teste Adicional de desempenho – Estresse em corrosão severa conforme ISO 20340 (International Organization for Standardization, 2009b)

A tinta acrílica DTM foi testada para condições estressantes de corrosão normalmente empregadas para tintas que são aplicadas em estruturas offshore. Sabe-se que, para estas condições o sistema de tinta necessita utilizar primers com proteção catódica de zinco e a NDFT (espessura nominal de película seca) deve ser maior do que $280 \mu\text{m}$. A pergunta é: “O que acontece com uma tinta DTM acrílica com $200 \mu\text{m}$ em um teste severo de corrosão? Para responder a esta questão, a norma ISO-20340 foi empregada. Em cada ciclo de corrosão severa se expõem os corpos de prova a uma semana inteira (168h) que incluiu 72 horas em Salt spray, 72 horas de UV / condensação (UVA 4h 60°C /4h de condensação 50°C) e 24 horas de exposição em baixa temperatura de -20°C . Depois foram expostos durante 25 ciclos ou 4200h. Na Figura 7, o resultado do teste dos painéis expostos a 25 ciclos nota-se corrosão apenas nas bordas do corpo de prova. Podemos ver alguns empolamentos de tamanho médio perto das bordas. Analisando-se os painéis após remoção da tinta, o ataque de corrosão está próximo do zero na incisão e no resto da superfície do painel também, exceto em áreas próximas às bordas e conclui-se que houve uma boa proteção. O teste de aderência após 4200h mostrou bons resultados acima da tolerância de 5 Mpa.

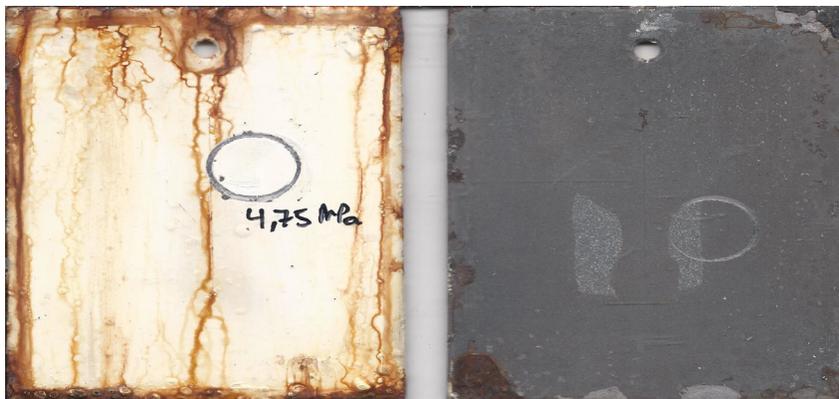


Figura 7 – Aspecto dos painéis depois de 4200h expostos no teste ciclico conforme ISO 20340 (revestida – à esquerda e revestimento removido - direita)

3.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica- EIS - avaliação do revestimento seguindo a norma ISO 16773-3 (International Organization for Standardization, 2009a)

A Figura 8 mostra os dados de EIS para amostras revestidas para tempos crescentes de imersão no eletrólito NaCl 3,5% em massa. Os diagramas de Nyquist (Figura 8a) mostram que, após 24 horas de imersão no eletrólito houve uma diminuição notável no módulo de impedância de revestimento, devido, provavelmente, a um estabelecimento de caminhos preferenciais para água e íons em alguns defeitos locais devido à presença de grandes partículas de inibidor de corrosão, apresentados na Figura 9-a. Após 48 h de imersão, o módulo de impedância aumentou novamente e a impedância tem aumentado progressivamente para os tempos de imersão ao longo do tempo, denotando que a tinta torna-se mais resistente, e este fato deve ser atribuído à ocorrência de reações autorreticulação na matriz polimérica. Os dados EIS são de muito boa qualidade, sem ruídos ou oscilações, mesmo em baixas frequências. Depois de 21 dias de imersão, uma das amostras foi retirada do eletrólito e por inspeção visual e por as imagens de microscópio ótico nenhuma corrosão ou formação de empolamento foi observada conforme ISO 4628-2 [24] grau 0S (0).

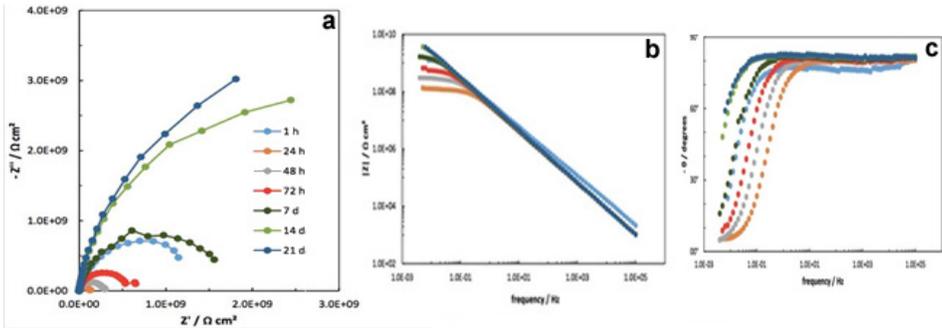


Figura 8 – Nyquist (a) e Bode (b) e Hz vs diagram de ângulo de fase (c) para amostras revestidas com tinta acrílica DTM depois de diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5%.

3.8 Imagens com Microscópio Óptico

A Figura 9 apresenta o aspecto da amostra da tinta antes (A) e depois (B) da imersão por 25 dias no eletrólito.

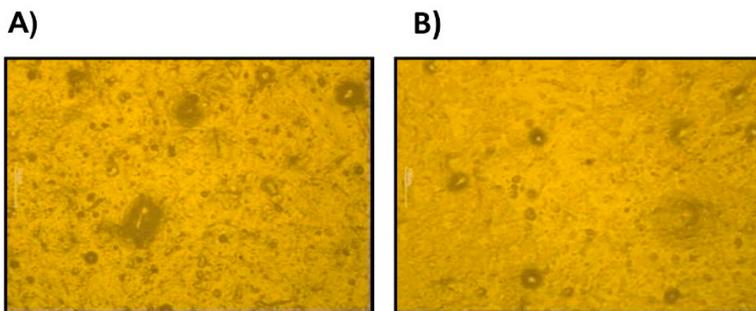


Figura 9 – Imagem da morfologia das superfícies obtida com microscópio óptico dos painéis pintados com a tinta acrílica DTM. (A) painel sem exposição e (B) painel depois de 25 imersos em um eletrólito 3,5% de NaCl.

A superfície antes da imersão apresenta algumas partículas incorporadas na tinta e após imersão parte das partículas parecem ter sido dissolvidas. Não há evidência de ataque para o substrato, depois de 25 dias de imersão em 3,5% de NaCl m/m.

3.9 Testes acelerados de corrosão ou testes cíclicos

Tabela 2 com resultados de aderência, empolamentos, craqueamento e esfoliação depois dos testes de envelhecimento acelerado.

Avaliações	ISO 16276 Aderência Antes	ISO 16276 Aderência Depois	ISO 4628-2 Empolamento	ISO 4628-3 Corrosão	ISO 4628-4 Craqueamento	ISO 4628-5 Esfoliação	ISO 4628-8 Corrosão ao redor da incisão	ASTM D523 Brilho
Testes								
Tolerâncias ISO-12944-6	Min X_1Y_1	Min X_1Y_1	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	Max 1mm	
ISO-7253 - 720h Salt Spray	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	0,5mm	
ISO-7253 - 1440h Salt Spray	X_0Y_0	X_0Y_1	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	0,75mm	
ISO-6270 - 480h Camara Úmida	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	NA	
ISO-6270 - 480h Camara Úmida	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	NA	
ISO-3231 240h SO2 2L	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	0 mm	
ISO-3231 480h SO2 2L	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 5	0(S0)	0(S0)	0 mm	
ISO-3231 720h SO2	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 5	0(S0)	0(S0)	0 mm	
ISO-2812-1 168h H ₂ SO ₄ 10% Imersão	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	NA	
ISO-2812-1 168h NaOH 10% Imersão	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	NA	
ASTM D4587-11 500h UV/Cond Test	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	NA	30i/5f
ASTM D4587-11 1000h UV/Cond Test	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	NA	30i/5f
ASTM D4587-11 1500h UV/Cond Test	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	NA	30i/5f
ISO20340 4200h Teste Cíclico		X_0Y_1	2 (S4)	Ri 2	0(S0)	0(S0)	0,25 mm	

Tabela 2 – Resultado de testes

Os resultados da Tabela 2 indicam que a tinta é muito resistente e pode ser especificado para os ambientes C4 e C5 das categorias de agressividade.

4 | CONCLUSÕES

Os resultados do Salt Spray, câmara de umidade e de teste imersões aprovam esta Tinta DTM Acrílica para C4 (alto), C5-M muito alto marinho e C5-I muito alto industrial segundo a ISO-12944-6. No teste com SO₂ conforme ISO 3231 não está aprovada para 480 h e 720h.

No teste cíclico Offshore segundo a ISO 20340 a tinta demonstrou uma proteção muito boa ao metal. Pela técnica de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) a impedância diminuiu após 24 horas de imersão, mas após 48 horas aumentou progressivamente para tempos de imersão mais longos, denotando que a tinta se torna mais resistente com o passar do tempo e esta é uma prova de que as propriedades de autorreticulação funcionam no sistema de formação de película.

Os resultados apontam que esta tinta pode substituir um primer epóxi clássico e um acabamento PU com menor espessura e apenas 50 g/L de VOC.

Os resultados dos tryouts mostram que atende às necessidades de proteção em ambientes agressivos.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E. *et al.* Anticorrosive painting for a wide spectrum of marine atmospheres: Environmental-friendly versus traditional paint systems. **Progress in Organic Coatings**, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G154 - Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials**, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4587-11 — Fluorescent UV Condensation Exposure of Paint and Related Coatings**, 2019.

ATHAWALE, V. D.; NIMBALKAR, R. V. **Waterborne coatings based on renewable oil resources: An overview**JAOCS, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2011.

CLAMEN, G. *et al.* **Protection of metal with a novel waterborne acrylic/urethane hybrid technology**Progress in Organic Coatings. **Anais...**2011

CROLL, S. **Overview of developments in the paint industry since 1930**Modern Paints Uncovered: Proceedings from the modern paints uncovered symposium. **Anais...**2007

FLYNN, R. W. Improved formulation and performance for water-borne acrylic maintenance coatings. **Journal of Protective Coatings and Linings**, 1989.

FU, C. *et al.* Optimizing heavy-duty anticorrosive performances of coating films formed by acrylate-vinylidene chloride copolymer latexes through twice-painting technique. **Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)**, 2015.

Global Paint & Coatings Industry Market Analysis. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, 2011.

GROURKE, M. J. FORMULATION OF EARLY RUST RESISTANT ACRYLIC LATEX MAINTENANCE PAINTS. **Journal of Coatings Technology**, 1977.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 554: Standard atmospheres for conditioning and/or testing — Specifications.**, 1976.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 6270: Paints and varnishes – Determination of resistance to humidity (continuous condensation)**., 1980.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 8501-1: Preparation of steel substrates before application of paints and related products - Visual assessment of surface cleanliness - Part 1: Rust grades and preparation grades of uncoated (ed steel substrates and of steel substrates after over**, 1988.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 3231 - Paints and varnishes Determination of resistance to humid atmospheres containing sulfur dioxide**, 1993.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 7253: Paints and varnishes – Determination of resistance to neutral salt spray (fog)**, 2001.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 2808: Paints and varnishes – Determination of film thickness**, 2007a.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 16276-2: Corrosion protection of steel structures by protective paint systems - Assessment of, and acceptance criteria for, the adhesion/cohesion (fracture strength) of a coating - Part 2: Cross-cut testing and X-cut testing**, 2007b.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION . **ISO 16773-3: Paints and varnishes -- Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on high-impedance coated specimens**, 2009a.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 20340: Paints and varnishes -- Performance requirements for protective paint systems for offshore and related structures**, 2009b.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 4628-8: Paints and varnishes – Evaluation of degradation of paint coatings – Designation of intensity, quantity and size of common types of defects – Part 8: Assessment of degree of lamination and corrosion around a scribe or artificial defect.**, 2012.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 4628-2: Paints and varnishes – Evaluation of degradation of paint coatings – Designation of intensity, quantity and size of common types of defect -- Part 2: Designation of degree of blistering**, 2016a.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 4628-3: Paints and varnishes – Evaluation of degradation of paint coatings – Designation of intensity, quantity and size of common types of defects – Part 3: Designation of degree of rusting**, 2016b.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 4628-4: Paints and varnishes – Evaluation of degradation of paint coatings – Designation of intensity, quantity and size of common types of defect – Part 4: Designation of degree of cracking.**, 2016c.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 4628-5: Paints and varnishes – Evaluation of degradation of paint coatings – Designation of intensity, quantity and size of common types of defects – Part 5: Designation of degree of flaking.**, 2016d.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 12944-2: Paints and varnishes - Corrosion protection of steel structures by protective paint systems - Part 2: Classification of environments**, 2017a.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 2812-1: Paints and varnishes — Determination of resistance to liquids — Part 1: General methods**, 2017b.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 12944-6, Paints and varnishes — Corrosion protection of steel structures by protective paint systems — Part 6: Laboratory performance test methods and associated assessment criteria**, 2018.

MURPHY, M. **Waterborne coatings Metal Finishing**, 1995.

PROCOPIO, L. J. Waterborne acrylics for maintenance and protective coatings: Moving beyond light duty. **Journal of Protective Coatings and Linings**, 2013.

COLORAÇÃO DO TITÂNIO COM LASER E RUGOSIDADE

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 05/01/2021

Luis Miguel Moncayo Morales

Instituto Militar de Engenharia, Laboratório de Biomateriais
Rio de Janeiro-RJ
<http://lattes.cnpq.br/8595424420833120>

Carlos Nelson Elias

Instituto Militar de Engenharia, Laboratório de Biomateriais
Rio de Janeiro-RJ
<http://lattes.cnpq.br/3220111929133519>

Francielly Moura de Souza Soares

Instituto Militar de Engenharia, Laboratório de Biomateriais
Rio de Janeiro-RJ
<http://lattes.cnpq.br/2514197144062543>

Dyanni Manhães Barbosa

Instituto Militar de Engenharia, Laboratório de Biomateriais
Rio de Janeiro-RJ
<http://lattes.cnpq.br/0287590008539994>

RESUMO: A biocompatibilidade do titânio comercialmente puro (Ti cp) e de suas ligas é associada à excelente resistência à corrosão em contato com os fluidos corpóreos, elevada razão resistência mecânica/densidade e menor módulo de elasticidade que outras ligas. Para algumas destas aplicações o Ti é submetido a tratamentos químicos e eletroquímicos para obter colorações.

As cores variam com a espessura da camada de óxido do titânio (TiO₂) na superfície. O objetivo do presente trabalho é analisar a influência do aquecimento com laser na coloração e nos parâmetros da rugosidade (Ra, Rz, Rms, vale, pico e R3z) de chapas de Ti cp. Os parâmetros de rugosidade foram medidos por interferometria. Os resultados mostraram que o aquecimento induziu o crescimento da espessura da camada de óxido e foram obtidas várias cores. A análise estatística indicou que não há diferença significativa nos parâmetros da rugosidade entre as cores analisadas.

PALAVRAS-CHAVE: *Óxido de Ti colorido, rugosidade do Ti, coloração do Ti.*

TITANIUM COLORS AND ROUGHNESS

ABSTRACT: The applications of commercially pure titanium (CP Ti) and its alloys as biomaterials are due to their biocompatibility. Their biocompatibility is associated with corrosion resistance in contact with body fluids, high mechanical strength/density ratio, and lower modulus of elasticity than other alloys. For some applications, cp Ti is subjected to chemical and electrochemical treatments to obtain colorings. The colors vary with the thickness of the titanium oxide (TiO₂) layer on the surface. The present work aims to analyze the influence of laser heating on the coloring and roughness parameters (Ra, Rz, Rms, valley, peak, and R3z) of Ti cp. The roughness parameters were measured by interferometry. The results showed that the heating induced the growth of the oxide layer thickness and several colors were obtained. The statistical analysis indicated that there is no

significant difference between the roughness parameters of the analyzed colors.

KEYWORDS: Ti oxide colors, Ti oxide roughness, laser treatment.

1 | INTRODUÇÃO

O Ti puro e suas ligas são empregados em diversas áreas da indústria e como biomaterial, especialmente quando deseja-se alta relação resistência mecânica/peso e resistência à corrosão. Entre as aplicações que merece destaque o emprego como eletrodos em células fotovoltaicas (Barbe C.H. et al. 1997; Paranthaman et al. 2016), limpeza e purificação do meio ambiente, tratamento de câncer no qual o material é um excelente fotocatalisador (Fujishima A. et al., 2000), sensor de gás na forma de películas finas nanocristalinas para quimissorção (Eranna G. et al., 2004), implantes ósseos (Sula Y.T., 2003) e componentes ópticos quando são necessários revestimentos de proteção e antirreflexo (Suhail M.H., 1992). O emprego do titânio comercialmente puro e suas ligas como biomateriais estão associadas às suas propriedades atóxicas, biocompatibilidade, osseointegração, resistência à corrosão em fluidos corpóreos, elevada razão resistência mecânica/densidade e baixo módulo de elasticidade (Kuroda; Nascimento; Grandini, 2020)

Em algumas situações, a coloração do titânio é necessária, como por exemplo para identificar as peças com pequenas variações dimensionais. É possível obter diferentes cores do óxido de titânio com emprego de diferentes metodologias, destacando-se a deposição catódica (Takikawa A. et al., 1999; Silva et al., 2017; Ke et al., 2019; Liu et al., 2019), a deposição de plasma (Teng K.S. et al., 1998; Boudot et al., 2017), a deposição de laser (Garapon C. et al., 1996), a pulverização catódica (Lee J.H. et al., 2012), a oxidação térmica (Dong H. & Bell T., 2000), a oxidação eletrolítica (Diamanti M.V. et al., 2008; Del Pino, A. P. et al., 2004) e a oxidação com feixe laser (O'Hana S. et al., 2008; Del Pino, A. P. et al., 2004; Lavisso L. et al., 2000).

O calor gerado durante a irradiação com laser varia com a energia do feixe laser e com as propriedades do material. O comprimento de onda selecionado do laser, a energia, o número de pulsos, o tempo de liberação da energia e o coeficiente de absorção de calor do material afetam o aquecimento produzido na superfície dos objetos.

As cores do óxido de Ti obtidas pelas técnicas convencionais são explicadas com base nos fenômenos de interferências da luz com a camada superficial do óxido (Suzuki A., 1996; Teng K.S. et al., 1998; Garapon C. et al., 1996). As cores variam com a espessura da camada de óxido. Nos revestimentos de óxido obtidos por tratamento com laser pulsado, as diferentes cores são associadas à espessura da camada superficial constituída por vários tipos de óxidos (Langlade C. et al., 1998; Langlade C. et al., 1998).

Os filmes coloridos do óxido de titânio apresentam uma variedade de cores, o que permite que eles sejam usados em aplicações decorativas (Del Pino, A. P. et al., 2004), eletrônica, indústria automotiva, publicidade e jóias (Diamanti M.V. et al., 2008; O'Hana S.

et al., 2008).

Segundo Del Pino, A. P. et al (2004), o tratamento da superfície do Ti com laser forma uma camada composta basicamente por TiO_2 policristalino e outros óxidos (TiO , Ti_2O_3 e TiO_2), com alto grau de oxidação e cristalinidade quando a velocidade de varredura do feixe laser é pequena.

No presente trabalho a coloração do titânio comercialmente puro foi feita com o emprego de feixes de laser. Com o aquecimento são formados vários tipos de óxidos de titânio e com diferentes espessuras. O processo é considerado fotofísico e não fototérmico (Karlova N.V. et al., 1993).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foram usadas placas de titânio (130 x 14 x 0,1 mm) de titânio comercialmente puro grau 2 (Norma ASTM F67). Os tratamentos com feixes laser foram realizados com um sistema Baasel Lasertech Nd: YAG (1,064 μm) com espelhos galvanométricos que permitem a deflexão do feixe. O sistema foi operado no modo onda contínua (continuous wave - cw). Foram usados feixes com potência de 53 W, lente de comprimento focal da lente entre 350 μm a 160 mm e intensidade média do laser de aproximadamente 55 kW/cm^2 .

As amostras foram tratadas ao ar com varredura do feixe laser linear, deslocamentos paralelos e velocidade de 80 a 350 mm/s. Traços adjacentes foram separados por 100 μm . Um tempo de atraso de 2 s entre linhas consecutivas foi selecionado para evitar acúmulo excessivo de calor durante o tratamento. Na mesma placa de Ti diferentes cores foram obtidas variando-se as velocidades de deslocamento do feixe laser (Tabela 2).

As rugosidades das placas de titânio foram quantificadas com o uso do rugosímetro óptico NewView 7100, Zygo. Esse equipamento permite caracterizar e quantificar a rugosidade da superfície, alturas de degraus, dimensões críticas e outros recursos topográficos. O princípio de funcionamento do NewView 7100 baseia-se na técnica de interferometria de luz branca sem contato, com uma matriz de medição de 640x480 μm . A faixa de varredura vertical do equipamento é de 150 μm (5906 μin), resolução vertical < 0,1 nm e resolução óptica de 0,36 a 9,5 μm . O software de controle empregado no estudo foi o ZYGO MetroPro em execução no Microsoft Windows 7.

Para caracterizar a rugosidade foram quantificados os parâmetros:

- Ra: média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento (y_i), dos pontos de perfil de rugosidade em relação à linha média no percurso de medição (l_m).
- Rms: média quadrática das áreas acima da linha média do perfil.
- Pico: altura do maior pico em relação a linha média.

- Rz: diferença entre o valor médio das coordenadas dos cinco pontos mais profundos medidos a partir da linha de referência, que não intercepta o perfil de rugosidade durante a medição.
- Vale: profundidade do maior vale em relação a linha média.
- R3z: corresponde a cada um dos 5 módulos (cut off). Em cada módulo foram traçadas as distâncias entre o terceiro pico mais alto e o terceiro vale mais profundo, em sentido paralelo à linha média.

A análise estatística dos resultados da rugosidade medidos por interferometria foi realizada para verificar a possível diferença significativa entre as cores da amostra. A comparação foi feita por meio dos testes de Bonferroni, Scheffe e Tukey.

3 | RESULTADOS

Uma das placas de titânio após a aplicação da técnica de coloração com laser é apresentada na figura 1. Mostra-se na figura 2 a morfologia representativa da superfície da região com coloração azul. Na tabela 1 são mostrados os parâmetros de tratamento e as cores obtidas. Os dados das rugosidades e distribuição das cores das placas são apresentados na tabela 2. Na figura 3 são apresentadas as médias dos parâmetros de rugosidade medidos por interferometria.

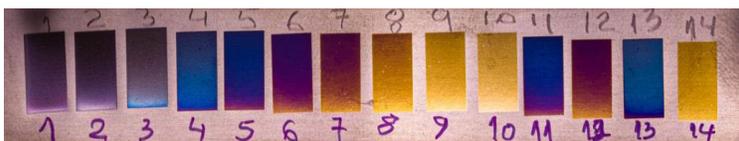


Figura 1: Cores do titânio comercialmente puro grau obtidas com laser.

v (mm/s)	350	260	240	140	100	80
Croma	Dourado	Roxo	Azul	Amarelo-verde	Rosa-dourado	Verde-rosa
x	0,44	0,21	0,23	0,35	0,38	0,3
y	0,41	0,2	0,25	0,37	0,33	0,32
Y	235	138	188	465	312	269
n	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
d (nm)	25	44	49	91	119	166

Tabela 1: Cores das amostras tratadas com laser, velocidade de *scanner* do laser (v), coordenadas de cromaticidade (x,y,Y), índice de refração (n), e espessura da camada de óxido (d).

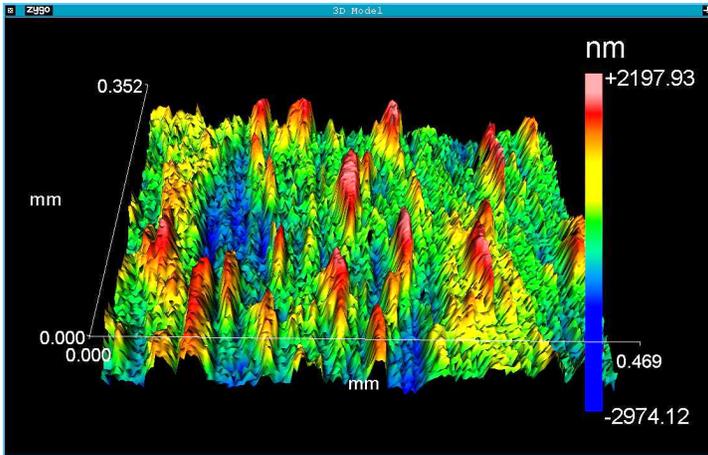


Figura 2: Morfologia representativas da placa após tratamento com laser. Regia com coloração azul.

		1: Cinza	2: Verde	3: Azul	4: Rosa	5: Amarelo	6: Azul
Ra	$\bar{X} \pm \sigma$	0,33 0,05	0,26	0,26 0,04	0,24 0,02	0,24 0,04	0,22 0,03
Rz	$\bar{X} \pm \sigma$	1610,4280,4	2418,71238,2	1538,4166,8	1387,68 275,45	1292,95 148,75	1425,51 297,58
Vale	$\bar{X} \pm \sigma$	-833,37 128,8	-1490,72 57,4	1397,1167,6	-885,99 170,15	-784,72 118,38	-1005,92 253,8
Pico	$\bar{X} \pm \sigma$	1352,31 328,2	1933,81867,2	703,2 130,4	1064,40 567,46	940,43 260,93	1581,99 1504,4
Rms	$\bar{X} \pm \sigma$	0,40 0,07	0,39 0,08	0,330,06	0,30 0,03	0,30 0,05	0,32 0,10
R3z	$\bar{X} \pm \sigma$	1399,3 163,4	2227,71289,1	1399,2145,6	1329,03 248,39	1207,62 42,77	1197,49 94,18

Tabela 2: Dimensões dos parâmetros da rugosidade (μm) das diferentes cores da chapa de titânio após o tratamento com laser.

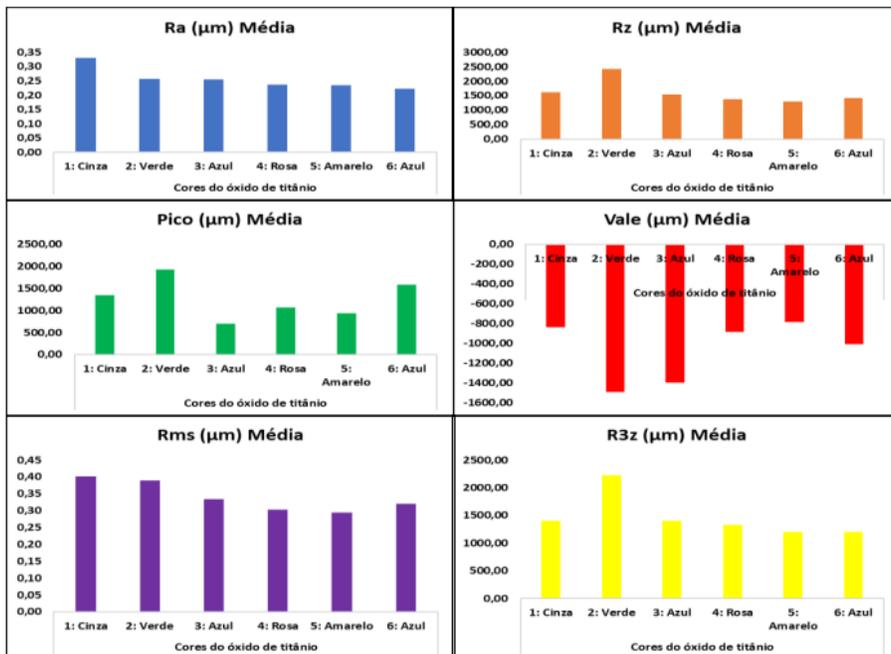


Figura 3: Valores das médias dos parâmetros de rugosidade (Ra, Rz, Pico, vale, Rms e R3z) das diferentes cores.

4 | DISCUSSÃO

Esperava-se que fosse possível identificar diferenças entre os parâmetros da rugosidade e as cores. Esta hipótese é feita considerando que as cores variam com a potência do laser e aquecimento induzido alterando a morfologia superficial. No entanto, pode-se observar na tabela 2 e na figura 3 que a diferença do mesmo parâmetro de rugosidade em relação às cores é pequena. Os resultados mostraram que não há relação entre os parâmetros de rugosidade com as diferentes cores.

Quando há diminuição da velocidade de escaneamento do feixe laser, a temperatura da superfície do material irradiado aumenta, aumentando a incorporação de oxigênio no titânio e a formação de uma camada oxidada com maior espessura. Mesmo ocorrendo alteração da morfologia superficial, esta não foi suficiente para modificar a rugosidade superficial.

5 | CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

- É possível obter diferentes cores do óxido de titânio na superfície de chapas de

titânio comercialmente puro grau 2 utilizando tratamento com laser.

- b. Entre as diferentes cores do óxido de titânio não existe diferença estatística significativa dos parâmetros de rugosidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento FAPERJ, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro para executar o presente trabalho.

REFERÊNCIAS

Barbe, C. J *et al.* Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. **JACerS**, Suíça, vol. 80, n. 12, p. 3157-3171, mar. 1997

Boudot, C. *et al.* Vacuum arc plasma deposition of thin titanium dioxide films on silicone elastomer as a functional coating for medical applications. **Mater Sci Eng C Mater Biol Appl**, Alemanha, vol. 74, n. 1, p. 508-514, maio 2017

Del Pino, A. P *et al.* Coloring of titanium through laser oxidation: comparative study with anodizing. **SURF COAT TECH**, Espanha vol. 187, n. 1, p. 106-112, out. 2004

Diamanti, M. V *et al.* Interference colors of thin oxide layers on titanium. **Color Res Appl**, Italia, vol. 33, n. 3, p. 221-228, abr. 2008

Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. **Surf. Sci. Rep.**, Estados Unidos, vol. 48, n. 5, p. 53-229, jan. 2003

Dong, H *et al.* Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment. **Wear**, Inglaterra, vol. 238, n. 2, p. 131-137, mar. 2000

Eranna, G *et al.* Oxide materials for development of integrated gas sensors—a comprehensive review. **CRIT REV SOLID STATE**, India, vol. 29, n. 3, p. 111- 188, ago. 2010

Field, M., Kahles, J. F., & Koster, W. P. Surface finish and surface integrity. **ASM Handbook.**, 1989, vol. 16, p. 19-36.

Fujishima, A *et al.* Titanium dioxide photocatalysis. **J. Photochem. Photobiol. C**, Japon, vol. 1, n. 1, p. 1-21, mar. 2000

Garapon, C *et al.*, Preparation of TiO₂ thin films by pulsed laser deposition for waveguiding applications. **APPL SURF SCI**, Francia, vol. 96, p. 836-841, abr. 1996

Hinojosa Rivera, M *et al.* La rugosidad de las superficies: Topometría. **Ingenierías**, Mexico, vol. 4, n. 11, p. 27-33, abr. 2001

- Karlov, N. V *et al.* Macroscopic kinetics of thermochemical processes on laser heating: current state and prospects. **Russ Chem Rev**, Rusia, vol. 62, p. 203, 1993
- Langlade C, Vannes A.B, Piccinini P, Baldi G, Sudarshan T.S, Jeandin M, Khor K.A (Eds.), Surface Modification Technologies XI. **THE INSTITUTE OF MATERIALS, LONDON**, 1998, p. 634.
- Langlade, C *et al.* Surface modification and tribological behavior of titanium and titanium alloys after YAG-laser treatments. **SURF COAT TECH**, Francia, vol. 100, p. 383-387, set. 1998
- Lavisse, L *et al.* The early stage of the laser-induced oxidation of titanium substrates. **APPL SURF SCI**, Francia, vol. 186, n. 1 p. 150-155, jan. 2002
- Lee, J. H *et al.* Investigation and evaluation of structural color of TiO₂ coating on stainless steel. **Ceram. Int**, Korea, vol.38, p. S661-S664, jan. 2012
- O'Hana, S *et al.* Laser surface colouring of titanium for contemporary jewellery. **Surf. Eng**, Inglaterra, vol. 24, n. 2, p. 147-153, mar. 2008
- Paranthaman, V. *et al.* Influence of zirconium dioxide and titanium dioxide binders on the photovoltaic performance of dye sensitized solar cell tungsten carbide nanorods based counter electrode. **Electrochimica Acta**, Malasia, vol. 211, p. 375-384, 2016
- Sharma, A. K. Anodizing titanium for space applications. **Thin solid films**, India vol. 208, p. 48-54, 1992
- Silva, S. Santos da *et al.* Deposição de filmes finos de nitreto de titânio em plasma com efeito de comprimento de catodo oco em gaiola catódica. **Matéria**, Brasil, vol. 22, n. 3, p. 1-12, ago. 2017
- Suhail, M. H *et al.* dc reactive magnetron sputtering of titanium-structural and optical characterization of TiO₂ films. **J. Appl. Phys**, Malasia, vol. 71, n. 3, p. 1421-1427, Mar. 1992
- Sul, Y. T. The significance of the surface properties of oxidized titanium to the bone response: special emphasis on potential biochemical bonding of oxidized titanium implant. **Biomaterials**, Suécia, vol. 24, n. 22, p. 3893-3907, 2003
- Suzuki, A. Effect of multiply charged ions on the refractive index of titanium oxide films and an application to decorative films. **Jpn. J. Appl. Phys**, Japón, vol. 39, p. 1295, 2000
- Takikawa, H *et al.* Properties of titanium oxide film prepared by reactive cathodic vacuum arc deposition. **Thin Solid Films**, Japón, vol. 348, p. 145-151, 1999
- Teng, K. S *et al.* Electrochemical characterization of copper deposited on plasma and thermally modified titanium surfaces. **Metallurgical and Materials Transactions B**, Japón, vol. 29, p. 749-754, ago. 1998
- Yang, C.-C *et al.* Laser-induced coloring of titanium alloy using ultraviolet nanosecond pulses scanning technology. **J ALLOY COMPD**, vol. 715, p. 349- 361, 2017

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE CORROSÃO INFLUENCIADA MICROBIOLOGICAMENTE EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 05/01/2021

Mariana Isabeli Valentim

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Ponta Grossa, Paraná, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9754370766187077>

José Carlos Alves Galvão

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Ponta Grossa, Paraná, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/8156126467168252>

Karoline Caetano da Silva

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Ponta Grossa, Paraná, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/1019527804777655>

Rozane de Fatima Turchiello Gomez

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Ponta Grossa, Paraná, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/3884155143293507>

RESUMO: Sabe-se que a degradação de equipamentos em estações de tratamento de esgoto (ETE) é uma problemática coletiva que gera prejuízos gerais significativos; o estudo e análise dos fenômenos que a ocasionam, tal qual o monitoramento de sua progressão em ambiente controlado, fundamentam novas tentativas para resolução e prevenção de tais problemáticas; especialmente na formulação e aplicação de materiais mais resistentes à oxidação e, conseqüentemente, de maior vida útil. A presença de microrganismos é um dos

elementos cruciais para o tratamento de águas residuais e, por esse motivo, as ETes — a fim de poder trazer um saneamento adequado à população — utilizam da biotecnologia para a redução de carga orgânica e tratamento dos efluentes. No entanto, esses microrganismos causam a degradação dos materiais que compõem as ETes por meio de processos de corrosão influenciada microbiologicamente (CIM); sendo esta, uma das principais causas de degradação. Alguns microrganismos de crescimento propício em tais ambientes são da família *Enterobacteriaceae*; desenvolvem-se, portanto, observações da ocorrência de CIM nos materiais: aço SAE 1010, inox AISI 304 e aço galvanizado, aplicando os métodos de cultura microbiana por *brain heart infusion*; seleção e identificação das bactérias; decapagem e ensaio de perda de massa; cálculo da taxa média de corrosão; análise em MEV e EDS. Conclui-se que a corrosão é superior em aço galvanizado, para o período de tempo estudado. Os resultados apontam para ação em consórcio de bactérias, o que deverá ser evidenciado em trabalhos posteriores.

PALAVRAS-CHAVE: Corrosão microbiologicamente influenciada. Corrosão metálica. Estação de tratamento de esgoto.

EVALUATION OF MICROBIOLOGICALLY INFLUENCED CORROSION PROCESSES IN SEWAGE TREATMENT PLANTS

ABSTRACT: It is known that the degradation in the sewage treatment plants' (STPs) equipments is a public problem, which generates significant

general losings. The study and review of the phenomena that causes it, such as monitoring its progression in a controlled environment, motivate new efforts to solve and prevent these problems; especially in the shaping and enforcement to materials more resistant to oxidation and thereafter, of longer lifespan. The presence of microorganisms is one of the crucial elements for the treatment of wastewater, for this reason, sewage treatment plants — in order to bring adequate sanitation to the population — use biotechnology to reduce organic load and effluent treatment. However, these microorganisms cause the process of degradation of the materials that composes the STPs. The microbiologically influenced corrosion (MIC) processes are one of the causes of degradation of the materials that set the structures of the STPs; some microorganisms with favorable growth in such environments are from the family Enterobacteriaceae. Observations on the occurrence of MIC were made in the alloys: SAE 1010 steel, AISI 304 stainless and galvanized steel, applying the microbial culture method; bacteria selection and identification; metal cleaning; mass loss measurements; determination of corrosion rate; SEM and EDXA analysis. It was concluded that the corrosion was more intense on galvanized steel, and the results indicate a symbiotic action of bacteria, which will be evidenced in later works.

KEYWORDS: Microbiologically influenced corrosion. Metal corrosion. Sewage treatment plants.

INTRODUÇÃO

As despesas geradas pela avaria de maquinários em estações de tratamento de esgoto (ETEs) revelam-se como crescente problemática pública e privada, ainda carente de alternativas práticas e concretas. Esta avaria se deve a fatores químicos ou físicos, ambientais, que institui focos de corrosão ou degradação do material que, se não interrompa por intervenção humana, continua a se desenvolver até a perda total do mesmo. Segundo levantamento (IBRAM, 2020), cerca de 30% da produção mundial de ferro e aço é perdida com a corrosão – e os custos correspondem de 1 a 5% do PIB dos países. Em 2019, por exemplo, o Brasil teve um gasto equivalente a 4% do PIB (R\$ 290 bilhões) com manutenção da corrosão. Estima-se que, com a utilização de técnicas de proteção contra corrosão, a economia poderia representar cerca de 25% do PIB, o que corresponde a R\$ 72 bilhões por ano.

Sob perspectiva de Gentil (2011), a razão de aproximadamente 30% de todo aço produzido no mundo é usado para reposição de peças sujeitas à corrosão. Porém, é incerto estimar o custo decorrente da corrosão em sua totalidade, pois se deve levar em consideração, além das perdas materiais efetivas, a mão de obra para substituição ou reposição; os custos referentes à paralização; bem como o prejuízo à saúde humana e ao meio ambiente. Trata-se também de um incômodo social, pois a emissão de gases odorantes em área urbana, provindos dessa situação, segundo Brandt *et al.* (2017), compromete o desempenho socioambiental de empreendimentos do setor de saneamento e conduz a uma cultura de repúdio à implantação de novas ETEs. Tais odores estão relacionados aos

processos metabólicos de cepas microbianas ligadas à biocorrosão (GENTIL, 2012).

Em termos químicos gerais, define-se a corrosão como deterioração própria dos metais, com perda do material para uma solução, por reação de oxirredução (KOTZ; TREICHEL, 1998) em outras palavras, a transferência de elétrons entre entidades químicas diferentes, de acordo com seus respectivos potenciais eletroquímicos. É possível ainda, afirmar que a corrosão é o processo reverso da metalurgia, todavia em dimensões diferentes; seguindo o ciclo dos metais e retornando à sua natureza química original. Os processos corrosivos podem ser classificados segundo sua morfologia ou como ocorrem, dividindo-se em: corrosão eletroquímica, química e eletrolítica (SIQUEIRA, 2015). A desenvolvimento da corrosão, juntamente com o aumento de sua taxa generalizada, se dá pelas condições atmosféricas de temperatura e pressão, bem como as concentrações de elementos não metálicos presentes no meio. Um mecanismo corrosivo notório, trata-se da corrosão influenciada microbiologicamente (CIM), esta que é ocasionada pela aderência de espécies microbianas à superfície metálica e a sua posterior colonização, levando à formação de biofilmes (ARAÚJO, 2011) que, em condições favoráveis, produzem enzimas e ácidos, instauradores de reações catódicas ou anódicas.

Bactérias redutoras de sulfato (BRS); bactérias precipitantes de ferro (BPF); e bactérias heterotróficas facultativas ou anaeróbias, são os grupos predominantemente relacionados a CIM. Nas palavras do autor Gentil (2012), exceto as bactérias frequentemente associada na CIM, pode-se observar também as bactérias que reduzem o sulfato, bactérias oxidantes de ferro e de manganês. A CIM nas estações de tratamento de esgoto constitui um problema sério e seus efeitos resultam na perda de bilhões de dólares por ano (STANASZEK-TOMAL; FIERTAK, 2016).

Entretanto, ainda no que diz respeito a microrganismos, estes não são unicamente malevolentes; são também essenciais para a filtragem residual por meio dos filtros biológicos instalados em estações de tratamento de esgoto. A remoção da matéria orgânica do efluente; a remoção de amônia, nitritos e dióxido de carbono; são desempenhados por uma biota complexa dependente da demanda biológica por oxigênio (DBO) em um ambiente extenso e controlado. Este dinamismo faz parte da etapa biológica de tratamento, as outras duas etapas tratam-se dos processos químicos e físicos. De acordo com Busato (2004), o processo físico do tratamento consiste na separação dos sólidos grosseiros; e o processo químico, na adição de componentes químicos para eliminação de contaminantes, geralmente empregado quando processos físicos e biológicos não são suficientes (*apud* MAÇANEIRO, 2017). Revisada a relevância dos tópicos abordados, o estudo realizado tem por objetivo constatar a progressividade da corrosão em ligas metálicas de aço, componentes da ETE local. Por conseguinte, atentar para presença de CIM e fornecer referências para trabalhos futuros, tanto na prevenção da degradação dos maquinários atuais ou alternativos, quanto no redirecionamento da problemática desenvolvida.

MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa, aqui relatada, situa-se no mesmo âmbito que o projeto de Rosa (2017) e de Galvão *et al.* (2019); dos quais reaproveitam-se os protocolos microbiológicos para seleção e quantificação de bactérias e os cupons metálicos. Neste projeto, constatou-se a presença de colônias de bactérias do tipo bacilo e estreptococos, crescidas em caldo *Brain Heart Infusion (BHI)*. Os cupons foram agrupados por material estudado; Aço inox 304, Aço Carbono 1010 e Aço Galvanizado, todos com dimensões de 30,0 x 4,5 x 1,3 mm. Os mesmos foram preservados em meio líquido, em tubos falcon contendo meio de cultivo para bactérias Anaeróbias Heterotróficas Totais (BANHT), em local com temperatura controlada de (10 ± 2) °C até retirada para análise. Nos tubos foram inoculados os microrganismos da família *Enterobacteriaceae* isolados previamente.

Uma das técnicas empregadas na pesquisa foi o exame visual por ser eficiente na constatação de processos corrosivos de estruturas e equipamentos da ETE. Nesta etapa do trabalho foi gerado arquivo fotográfico dos principais defeitos encontrados na superfície dos cupons submetidos ao processo de CIM. Tais cupons foram então submetidos ao ensaio de perda de massa; que se constitui de pesagem inicial em balança analítica, repetidos processos de limpeza em solução adequada ao material, e posterior pesagem até constância de massa conforme a ASTM G1 – 03 (2017). A solução *Clark*, constituída de trióxido de antimônio (Sb_2O_3), cloreto de estanho ($SnCl_2$) e ácido clorídrico (HCl), foi empregada na limpeza dos cupons de aço inox e aço carbono 1010; para os corpos de prova em aço galvanizado, utilizou-se a solução básica de hidróxido de amônio e água destilada. Para o cálculo da taxa de corrosão (T_c), relaciona-se a perda de massa em gramas após exposição (Δm) multiplicada pelo constante de magnitude das unidades (K) que, neste contexto tem valor de $8,76 \times 10^7$; por sua área em cm^2 (A), tempo de exposição em horas e massa específica do material (ρ) em g/cm^3 . Sendo o quociente dessa relação, nosso resultado, em mm por ano (Eq. 1).

$$T_c = \frac{\Delta m \cdot K}{A \cdot t \cdot \rho} \quad \text{Equação 1}$$

A taxa de corrosão trata-se de um cálculo que pode ser feito de diversas maneiras, com diferentes propósitos. Apoia-se no cálculo de taxa de corrosão como indicador potencial para degradação em diversos materiais por tempo controlado, e considera-se a *NACE Standards SP0169-2013* para a apreciação do grau de corrosividade dos materiais expostos ao meio corrosivo contendo o microrganismo estudado.

Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)	Taxa de corrosão por pite (mm/ano)	Corrosividade
< 0,025	< 0,13	Baixa
0,025 a 0,120	0,130 a 0,200	Moderada
0,130 a 0,250	0,210 a 0,380	Alta
> 0,250	> 0,380	Severa

Tabela 1 – Classificação da taxa de corrosão do aço carbono

Fonte: *NACE International*. (2013).

Na etapa seguinte cupons foram submetidos à análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) no equipamento de marca *Zeiss*, modelo *EVO MA 15*, equipado com detectores *Oxford Instruments* para a microanálise química *EDS X-Max* e *WDS IncaWave 500* com cristais *LiF(200)*, *PET*, *TAP*, *LSM80N* e *LSM80E*. Em trabalhos realizados anteriormente por Rosa *et al.* (2017) com o isolamento, sequenciamento e identificação dos microrganismos presentes na ETE e por Gonçalves e Galvão (2018), a confecção dos corpos de prova e preparo do meio para análise da ação CMI, foi possível chegar a 620 dias de exposição ao meio com o microrganismo estudado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Exame visual

No exame visual foi possível constatar os diferentes estados de deterioração do cupom de cada material analisado. Na figura 1 são mostrados os cupons de aço SAE 1010, aço *inox* AISI 304 e aço galvanizado após um período de 230 dias de imersão no meio contendo microrganismos da família *Enterobacteriaceae*.

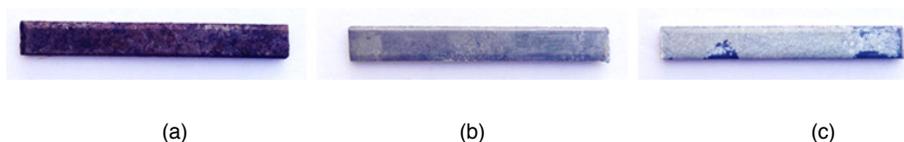


Figura 1. Imagens fotográficas dos cupons metálicos. (a) aço SAE 1010, (b) aço AISI 304 e (c) aço galvanizado

Fonte: Autoria própria (2020).

Observa-se na figura 1(a) que o cupom de aço SAE 1010 apresentou uma corrosão uniforme que alcança toda sua superfície. No cupom de aço AISI 304, mostrado na figura

1(b), verificou-se a presença de manchas e um processo menos acentuado de corrosão se comparado com os outros dois cupons; entende-se que esse material tem, em sua composição, o níquel-cromo, além dos outros materiais que ampliam sua resistência à oxidação. Para evitar a corrosão, os tubos de aço carbono são cobertos por uma camada protetora de zinco, ou liga de zinco, usando o processo de galvanização. Na figura 1(c) nota-se a formação de manchas escuras que correspondem a uma perda da camada de proteção de zinco do aço galvanizado.

Ensaio de perda de massa e taxa de corrosão

Fundamentado nos valores de massa após a decapagem dos corpos de prova, formulou-se um gráfico (Figura 2) no qual aponta-se a média da perda de massa para cada corpo de prova de cada material estudado. Observa-se maior perda de massa a longo prazo do aço galvanizado, e o possível equipare entre os aços inox e carbono 1010 até, aproximadamente, 365 dias por conta da variabilidade dos valores dentro da margem de erro. Após esse período o aço carbono 1010 apresenta maior perda de massa, se comparado ao aço inox. Os resultados auferidos condizem com os precedentes da literatura; como documentado por Almeida e Silva (2017), a maior perda de massa do aço galvanizado nas primeiras idades deve-se a detrimento da camada protetiva superficial de zinco. Segundo Ruela e Silveira (2017), a camada de produtos de corrosão cresce até o zinco ser empobrecido e uma camada fina, porosa e não protetiva ser formada; durante essa etapa, a corrosão atinge a camada da liga Zn-Fe e o potencial de corrosão muda para valores mais nobres.

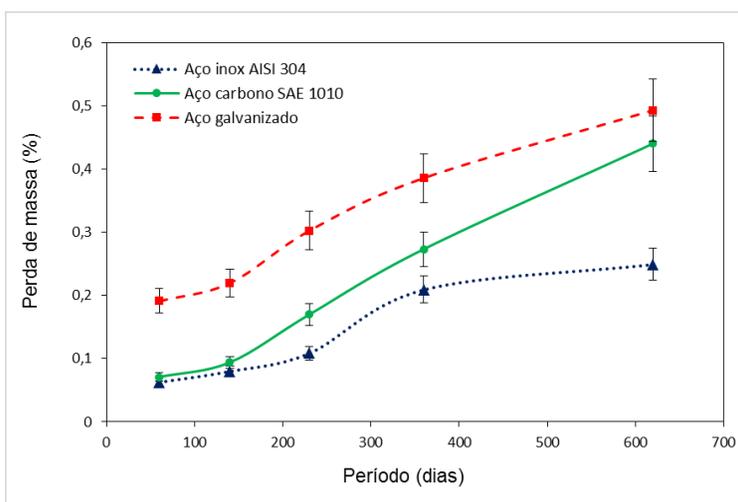


Figura 2 – Perda de massa por período em dias

Fonte: Autoria própria (2020).

A perda de massa do aço carbono observada apresenta-se com tendência linear a partir de 20 semanas de exposição no meio com microrganismos; Zou *et al.* (2011) observaram esta tendência ao determinar a taxa de corrosão do aço na água do mar. Devido as suas propriedades de resistência à corrosão o aço inox AISI 304 apresentou o menor percentual de perda de massa quando comparado com os outros dois materiais. Na Tabela 2 são apresentadas as taxa de corrosão do aço carbono SAE 1010, aço inox AISI 304 e aço galvanizado.

Tempo de exposição (dias)	Taxa de corrosão (mm/ano)		
	Aço carbono SAE 1010	Aço inox AISI 304	Aço galvanizado
60	0,1408	0,1227	0,6304
140	0,0799	0,0670	0,3060
230	0,0877	0,0552	0,2562
360	0,0902	0,0679	0,2087
620	0,0844	0,0470	0,1548

Tabela 2 – Relação da taxa de corrosão dos materiais

Fonte: Autoria própria (2020).

O valores da taxa de corrosão dos metais apresentaram o grau de corrosividade severa para o aço galvanizado, moderada para o aço carbono SAE 1010 e aço inox AISI 304, quando esses materiais foram submetidos ao meio agressivo com o microrganismo separado das águas residuais das estações de tratamento de esgoto, sendo este um dos ambientes com intensa deterioração dos materiais que a compõem. O aço galvanizado apresentou a maior taxa de corrosão, principalmente, nos períodos iniciais de exposição. Segundo Delaunois *et al.* (2014), o metabolismo do sulfato por bactérias redutoras de sulfato gera agentes oxidantes que podem reagir fortemente com o revestimento de zinco e ferro, levando a uma corrosão rápida e importante dos tubos galvanizados.

Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva

Nas figuras 3, 4 e 5 estão apresentadas as imagens de MEV dos materiais aço carbono SAE 1010, aço *inox* AISI 304 e aço galvanizado, respectivamente.

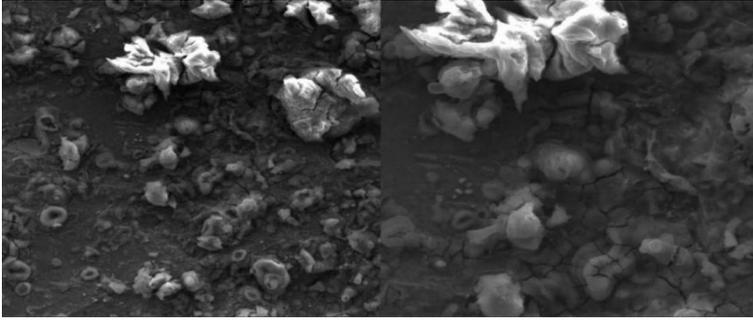


Figura 3 – Amostra de aço carbono SAE 1010. Magnificação de 1000x e 2000x.

Fonte: Aatoria própria (2020).

Na figura 3, a amostra apresenta alta corrosão puntiforme; o foco em cavidades demonstra possíveis resíduos químicos provenientes dos procedimentos de limpeza dos cupons.

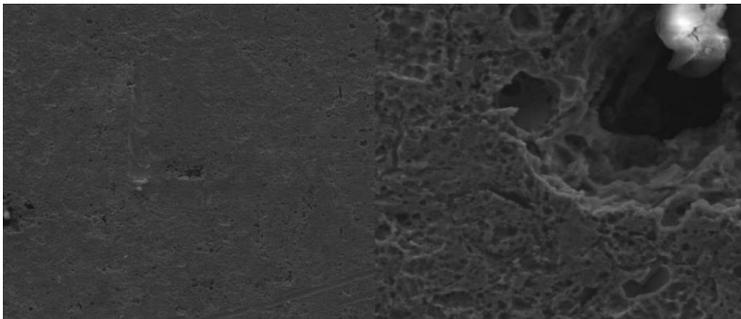


Figura 4 – Amostra de aço *inox* AISI 304. Magnificação de 200x e 2000x.

Fonte: Aatoria própria (2020).

Na figura 4, onde foca-se uma cavidade, é observável uma leve corrosão puntiforme, arranhaduras e resíduos de limpeza química em tom claro. A amostra na figura 5 apresentou média corrosão seletiva por dezincificação, com a imagem em foco na divisa entre área dezincificada e não dezincificada, nota-se o contraste entre ferro e zinco nessas áreas.

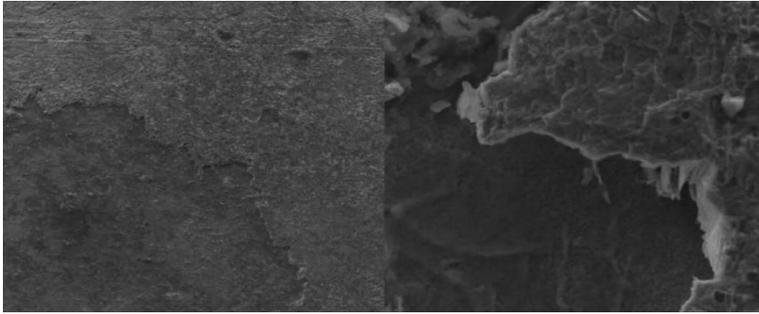


Figura 5 – Amostra de aço galvanizado. Magnificação de 200x e 2000x.

Fonte: Autoria própria (2020).

Na figura 6, observa o espectro de EDS do aço galvanizado onde estão presentes os principais componentes da amostra — ferro e zinco — indicando deszinificação da camada protetiva, concordantes com as observações em MEV (figura 5).

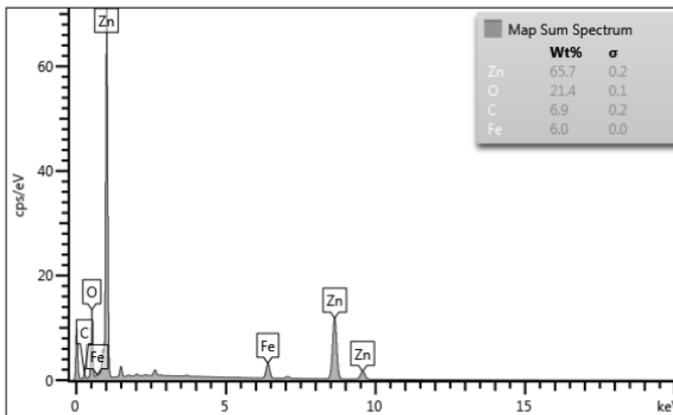


Figura 6 – Espectro EDS do corpo de prova de aço galvanizado.

Fonte: Autoria própria (2020).

A constituição elemental por EDS do cupom de aço galvanizado (figura 6) apresenta o Zn e Fe correspondentes ao observado por MEV (figura 5) confirmando ser o processo de perda da camada protetora. No aço galvanizado a camada de zinco metálico impede a oxidação do substrato, porém em ambientes como a água do mar, por exemplo, oxidam o zinco mais rápido, diminuindo sua vida útil. A CIM causada por microrganismos da família *Enterobacteriaceae* compromete a camada protetora de Zn o que contraindica o uso desse material nas ETES.

CONCLUSÃO

No exame visual fica evidenciado a CIM causada pelos microrganismos da família *Enterobacteriaceae*. Conforme documentados os valores obtidos, observou-se perda de massa percentual considerável em todos os materiais estudados e, entretanto, maior destaque observa-se no aço galvanizado, o qual sofreu maior perda de massa percentual. A taxa de corrosão ainda oferece a indicação da presença de elementos para a corrosão influenciada por microrganismos da família *Enterobacteriaceae*.

Com procedimentos de MEV e EDS foi possível evidenciar nas imagens e espectros a degradação por CMI dos materiais estudados. Esses procedimentos foram convenientes para estabelecer a relação entre os resultados de perda de massa percentual, taxa de corrosão e a constatação do comprometimento da camada protetora de Zn do aço galvanizado, contraindicando o uso desse material nas ETEs.

Embora encontradas as limitações tecnológicas ou protocolares, foi possível verificar a aplicabilidade e eficiência dos métodos estipulados, bem como estabelecer desígnios futuros para continuidade da pesquisa, reforçando a gravidade da problemática abordada, bem como reconhecendo a influência microbiológica que, se ensaiada de forma aprofundada, pode conduzir à um potencial benéfico para estas infraestruturas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UTFPR pelo apoio em materiais, equipamentos, recursos humanos e na avaliação dos trabalhos no SICITE 2020.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, C. V. B.; SILVA, M. P. N. M. **Análise da Influência dos Agentes Químicos na Corrosão do Filtro Biológico Percolador de Estações de Tratamento de Esgoto**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM G1 - 03: Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens*. West Conshohocken, 2017.

BRANDT, E. M. F.; SOUZA, C. L.; CHERNICHARO, C. A. L. Alternativas para o controle de odores e corrosão em sistemas de coleta e tratamento de esgoto. **Eng. Sanit. Ambient.**, Juiz de Fora, v. 22, n. 4. 2017.

BUSATO, R. **Desempenho de um filtro anaeróbico de fluxo ascendente como tratamento de efluente de reator UASB: estudo de caso da ETE de Imbituva**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambientais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

DELAUNOIS, F.; TOSAR, F.; VITRY, V. *Corrosion behaviour and biocorrosion of galvanized steel water distribution systems*. **Bioelectrochemistry**, v. 97, p. 110-119. Bielefeld, 2014.

GALVÃO, J. C. A. et al. **Identificação molecular de microrganismo envolvido em processo de biocorrosão.** In: RODRIGUES, T. A.; LEANDRO NETO, J. (org.). Práticas de Produção Agrícola e Conservação Ambiental. Ponta Grossa: Atena, 2019.

GENTIL, V. **Corrosão.** Editora LTC - Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 6 ed. 2012.

GONÇALVES, A. P. O.; GALVÃO, J. C. A. **Estudo da corrosão microbiológica em materiais metálicos das estações de tratamento de esgoto.** In: Anais XXII SICITE UTFPR. Apucarana, 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). **Processo de corrosão faz com que 30% da produção mundial de ferro e aço seja desperdiçada.** Portal da Mineração, 2020. Disponível em <<http://portaldamineracao.com.br/processo-de-corrosao-faz-com-que-30-da-producao-mundial-de-ferro-e-aco-seja-desperdicada>>. Acesso em: 05 de janeiro de 2020.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. Jr. **Química e reações químicas.** Editora LTC - Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 3 ed. 1998.

MAÇANEIRO, M. **Processo de degradação dos componentes utilizados em distribuidores rotativos instalados nas estações de tratamento de esgoto.** 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017.

NACE INTERNATIONAL STANDARD. *SP0169-2013: Control of external corrosion on underground or submerged metallic piping systems.* Houston, TX, 2013.

ROSA, L. R. V. **Seleção e Quantificação de Micro-Organismos Causadores de Biocorrosão.** Relatório Final de Atividades (PVICT-PG). Ponta Grossa, 2017.

RUELA, M. S. P. et al. Corrosão de aço galvanizado em soluções ácidas. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, vol. 3, n. 8, p. 1250-1258. Viçosa, 2017.

SERRA, E. T. **Corrosão e proteção anticorrosiva dos metais no solo.** 1 Ed. Editora Intersciência, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL). Rio de Janeiro, 2006

SIQUEIRA, L. P. **Ação do ácido oxálico como inibidor de corrosão do aço carbono.** 2015. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.

STANASZEK-TOMAL, E.; FIERTAK, M. *Biological corrosion in the sewage system and the sewage treatment plant.* *Procedia engineering*, v. 161, p. 116-120, 2016.

ZOU, Y.; WANG, J.; ZHENG, Y. Y. *Electrochemical techniques for determining corrosion rate of rusted steel in seawater.* *Corrosion Science*, v. 53, n. 1, p. 208-216. Marefair, 2011.

ANÁLISE DA RECUPERAÇÃO DE CROMO NA LAMA DE ACIARIA POR MEIO DE BRIQUETES AUTORREDUTORES À BASE DE CARBONO

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 15/01/2020

Raphael Mariano de Souza

Instituto Federal do Espírito Santo – IFES,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Materiais – PROPEMM
Vitória–ES, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/7565702475462116>

Diego Santa Rosa Coradini

University of Leoben, Department of Metallurgy
Leoben–Styria, Austria
<http://lattes.cnpq.br/9068151619504674>

José Roberto de Oliveira

Instituto Federal do Espírito Santo – IFES,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Materiais – PROPEMM
Vitória–ES, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9478445196688883>

RESUMO: A produção de aço inoxidável gera resíduos como escórias, lamas, e poeiras, que contêm elementos essenciais para a própria produção, como ferro, cromo, níquel e molibdênio, possuindo valor econômico relevante. Além disso, segundo a norma ABNT NBR-10004/2004, a lama de aciaria é classificada como resíduo Classe I - Perigoso. O descarte incorreto da lama pode causar danos ambientais além de do alto custo requerido para o seu despejo de acordo com as normas em aterros. Justifica-se, portanto, o estudo da viabilidade de recuperação dos metais nesse rejeito. Para este estudo, o

resíduo foi briquetado com adição de carbono, a fim de agir como redutor, e ensaiado no aço não ligado CK.45, com intuito de avaliar a recuperação de Cr. Foi feita análise química através de MEV-EDS para obter as composições químicas dos briquetes e realizar simulações termodinâmicas do equilíbrio metal-briquete a fim de calcular o potencial termodinâmico para a recuperação do cromo. Os briquetes foram adicionados ao aço, foram retiradas amostras do metal no tempo de 3, 5, 7, 10, 15 e 20 minutos após adição e o material enviado para análise química a fim de obter a evolução das reações com o tempo. Os resultados mostram que é viável a recuperação do Cr da lama de aciaria elétrica através de briquetes auto-redutores à base de carbono, atingindo o melhor resultado para o briquete contendo 20% de C em massa, a 1600°C, com uma recuperação de 78,64% do metal. Os resultados corroboraram o esperado pelas simulações, onde o aumento do teor de carbono promoveu aumento da recuperação do Cr. Além disso, após o tempo de 3 minutos foi observada uma variação muito pequena do teor de elementos incorporados no banho, sugerindo que quase todos os óxidos já haviam sido reduzidos durante os momentos iniciais.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos Siderúrgicos. Aciaria Elétrica. Recuperação de Cromo. Redução Carbotérmica.

ANALYSIS OF CHROME RECOVERY IN STEELMAKING SLUDGE WASTE BY CARBON-BASED SELF-REDUCING BRIQUETTES

ABSTRACT: The production of stainless steel generates residues such as slag, sludge, and

dust, which contain essential elements for the production, such as iron, chromium, nickel and molybdenum, which have significant economic value. In addition, according to ABNT NBR-10004/2004, steelmaking sludge is classified as Class I - Hazardous waste. Incorrect disposal of sludge can cause environmental damage in addition to the high cost required for disposal according to landfill regulations. Therefore, the study of the viability of recovering metals in this residues is justified. For this study, the residue was briquetted with carbon addition, in order to act as a reducer, and tested on non-alloyed steel CK.45, in order to evaluate the recovery of Cr. Chemical analysis was performed using SEM-EDS to obtain the chemical compositions of the briquettes and perform thermodynamic simulations of the metal-briquette equilibrium in order to calculate the thermodynamic potential for the recovery of chromium. The briquettes were added to the steel, samples of the metal were taken at 3, 5, 7, 10, 15 and 20 minutes after addition and the material sent for chemical analysis in order to obtain the evolution of the reactions over time. The results show that it is feasible to recover the Cr from the EAF steelmaking sludge using carbon-based self-reducing briquettes, reaching the best result for the briquette containing 20% of C, at 1600°C, with a recovery of 78,64%. The results corroborated what was expected by the simulations, where the increase in carbon content promoted an increase in Cr recovery. In addition, after 3 minutes, a very small variation in the content of elements incorporated in the molten was observed, suggesting that almost all oxides had already been reduced during the initial moments.

KEYWORDS: Steelmaking Waste. EAF Steelmaking. Chromium Recovery. Carbothermal Reduction.

1 | INTRODUÇÃO

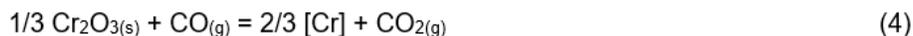
A produção mundial de aço inoxidável no primeiro trimestre de 2018 aumentou 5,8%, com o destaque para a China, que aumentou a produção em 19,4%, com relação ao mesmo período em 2017 (ABINOX, 2019). O aumento da produção de aço inoxidável também gera um aumento na quantidade de resíduos gerados, como: escórias, lamas, poeiras entre outros. Estes resíduos contêm em sua composição elementos essenciais para a produção de aço inoxidável, como: ferro, cromo, níquel e molibdênio, possuindo valor econômico relevante (SOBRINHO, 2012).

Além disso, segundo a norma ABNT NBR-10004/2004, a lama de aciaria é classificada como resíduo Classe I - Perigoso. Devido à presença de elementos como Cr e Pb. O descarte incorreto da lama pode causar danos ambientais se despejados de maneira imprópria, além de do alto custo requerido para o seu despejo de acordo com as normas em aterros.

Nyrenda (1991) afirma que mais de 90% da PAE é composta por óxidos, e o resto da poeira é composta por silicatos complexos, pequena quantidade de carbonetos, sulfetos e sulfatos.

As reações de redução do cromo pelo carbono podem ocorrer pela gaseificação do carbono (gerando CO que por sua vez reduz o metal), ou pelo contato metal/escória. Algumas das possíveis reações de autorredução são mostradas nas Equações 1 a 4 (RI

et al., 2016):



Observando as equações, conclui-se que para aumentar a quantidade de Cr incorporado no metal os seguintes passos podem ser seguidos:

- Diluir o gás monóxido de carbono formado;
- Aumentar a atividade de carbono do sistema;
- Aumentar a atividade de óxido de cromo.

Justifica-se, portanto, este estudo devido aos custos associados ao descarte do rejeito, bem como à perda de metais de valor econômico para o processo siderúrgico, e ao desgaste ambiental causado pelo despejo da lama.

2 | OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a análise da viabilidade da recuperação de Cr contido na lama de aciaria gerada pela indústria de aço inoxidável através da utilização de briquetes auto-redutores à base de carbono, bem como a influência do teor de carbono no briquete.

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

A lama de aciaria utilizada para os testes neste trabalho foi seca em mufla e caracterizada por difração de raios-X (DRX) feita no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (IFES), para estudo das fases presentes. Com este resultado foram feitas simulações termodinâmicas (no software Factsage 7.1) de redução com o aço não ligado CK.45 a fim de observar a tendência termodinâmica dos resultados experimentais pretendidos. A caracterização do aço foi feita em espectrômetro de faísca.

Para confecção dos briquetes, a lama foi homogeneizada, quarteada, dividida em três porções e pesada, então foi adicionado pó de serra e finos de coque em cada parte para a incorporação do carbono pretendido aos briquetes, formando três misturas de 1000g cada, com os teores de 16%, 18% e 20% de carbono em massa. Dessas misturas foram confeccionados briquetes de 80g e a massa de aço utilizada para os testes de redução foi de 650g.

Os briquetes foram analisados submetidos a análises semi-quantitativa pontual utilizando Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) acoplado ao MEV. Foi utilizado

detector de elétrons secundários com potencial de aceleração de 15 kV.

Os passos adotados para realização dos ensaios foram:

- Carregamento do cadinho com o aço de trabalho;
- Abertura do sistema de entrada de argônio no aparelho de teste a uma velocidade de 10 L/min.
- Aquecimento do sistema até a temperatura de teste e manutenção dessa temperatura até o final do ensaio;
- Fusão do aço;
- Adição dos briquetes ao banho após fusão do aço;
- Remoção periódica da amostra de aço no tempo de 3, 5, 7, 10, 15 e 20 minutos após o carregamento dos briquetes;
- Retirada do material do sistema e despejo do material em um molde;
- Fechamento de entrada de gás e esperar o resfriamento do sistema.

O forno utilizado foi um forno de 80kW localizado no laboratório da ITM e o arranjo experimental está ilustrado na Figura 1:

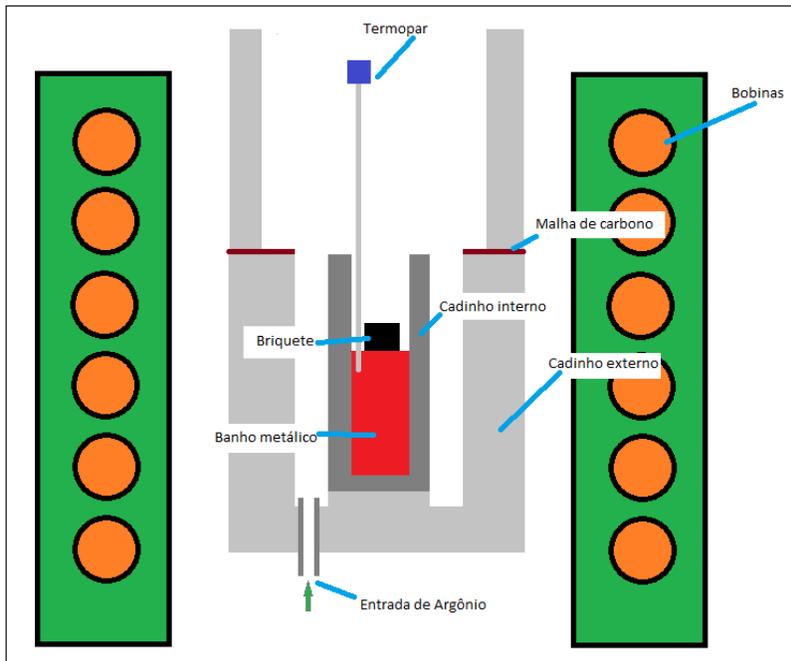


Figura 1: Esquema experimental utilizado

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição do aço é dada pela Tabela 1.

Elemento	C	Cr	Si	Ni	Mn	P	S	Fe
%	0,40	0,27	0,19	0,14	0,74	0,04	0,03	97,93

Tabela 1: Composição química do aço utilizado nos experimentos

Com a análise no MEV-EDS foi possível compreender melhor a composição química dos briquetes e estas composições foram utilizadas para condução das simulações no FactSage. A Tabela 2 mostra as composições de cada briquete.

Fases presentes	B _{16/84%} composition (%)	B _{18/82%} composition (%)	B _{20/80%} composition (%)
FeCr ₂ O ₄	7,45	7,27	7,09
CrO ₃	5,74	5,61	5,47
Cr(m)	0,18	0,18	0,18
Fe ₂ O ₃	36,25	35,39	34,52
Fe ₃ O ₄	15,19	14,83	14,47
FeO	11,15	10,89	10,62
Fe	0,49	0,48	0,47
CoO	0,20	0,19	0,19
NiFe ₂ O ₄	0,04	0,04	0,04
NiO	0,04	0,04	0,04
CuO	0,06	0,06	0,06
Al ₂ O ₃	1,10	1,07	1,05
SiO ₂	2,13	2,08	2,03
S ₂ O	0,42	0,41	0,40
CaO	0,29	0,28	0,27
Na ₂ O	0,01	0,01	0,01
P ₂ O ₅	0,18	0,17	0,17
K ₂ O	0,15	0,15	0,14
TiO ₂	0,05	0,04	0,04
V ₂ O ₃	0,71	0,7	0,68
MnO	0,38	0,37	0,36
MoO ₃	1,18	1,15	1,12
WO ₃	0,59	0,58	0,56
C	16	18	20

Tabela 2: Composição química dos briquetes utilizados

A Figura 2 mostra o resultado das simulações termodinâmicas computacionais para o equilíbrio de cada briquete com o aço.

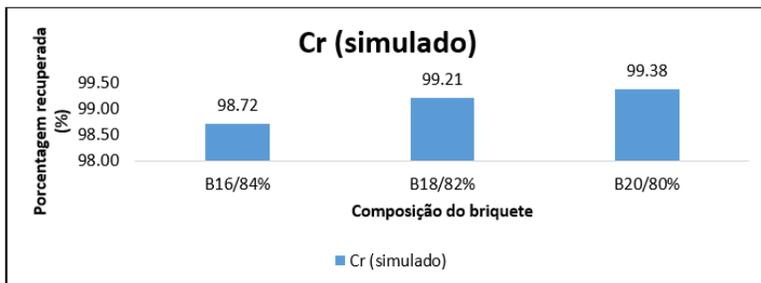


Figura 2: Simulação da variação da recuperação de Cr em função da quantidade de carbono nos briquetes na temperatura de 1600°C.

De acordo com os resultados da simulação termodinâmica, a recuperação de Cr é maior conforme maior é o teor de C do briquete. Este aumento, portanto, não é linear, sendo de 0,49% quando o aumento é de 16% para 18% de C no briquete e de 0,17% quando o aumento é de 18% para 20%, sugerindo que haja um teor ideal de carbono próximo de 20% de C, onde a recuperação é de quase 100%.

A composição da escória final obtida nas simulações é apresentada na tabela 3.

Fases presentes	B _{16/84%} composition (%)	B _{18/82%} composition (%)	B _{20/80%} composition (%)
Al ₂ O ₃	14,65	25,46	36,97
SiO ₂	39,47	34,79	28,44
NaAlO ₂	0,40	0,60	0,70
KAlO ₂	4,50	6,67	6,79
CaO	4,49	7,61	11,28
FeO	5,33	2,88	1,62
MnO	23,61	16,70	9,93
CrO	1,13	0,69	0,44
Cr ₂ O ₃	0,04	0,03	0,02
Ti ₂ O ₃	0,09	0,25	0,60
TiO ₂	0,56	0,74	0,52
Al ₂ S ₃	0,92	0,97	1,03
SiS ₂	2,59	1,38	0,83
KAlS ₂	0,26	0,23	0,17
CaS	0,25	0,25	0,27
FeS	0,28	0,09	0,04
MnS	1,24	0,50	0,23
CrS	0,06	0,02	0,01
Outros	0,13	0,14	0,11

Tabela 3: Composição da escória final obtida nas simulações

Analisando a composição das escórias, observa-se que são compostas, em sua maioria, pelas fases CaO, Al₂O₃, SiO₂, MnO e KAlO₂. Já as fases que contêm os

elementos como Cr e Fe tem sua concentração diminuída, sugerindo maior incorporação desses elementos no aço com o aumento da quantidade de carbono adicionado no sistema.

Por meio dos ensaios o gráfico da Figura 3 foi construído e nela se observa o comportamento da recuperação para cada briquete separadamente com o tempo.

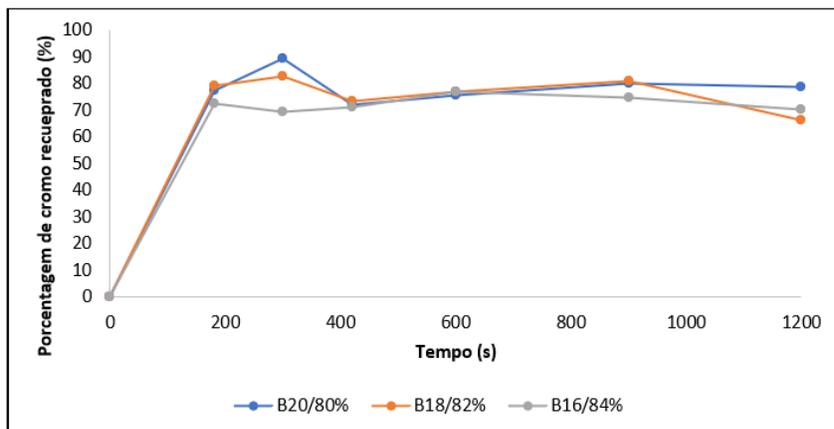


Figura 3: Recuperação do cromo com o tempo para as três composições de briquete nos ensaios no forno de indução à 1600°C.

Como observado na figura a recuperação seguiu o esperado pelas simulações, que mostrou que o aumento da quantidade de carbono nos briquetes promoveu um aumento da recuperação do Cr. Além disso, após o tempo de 200 segundos foi observada uma variação muito pequena do teor de elementos incorporados no banho, sugerindo que quase todos os óxidos já haviam sido reduzidos durante os momentos iniciais.

Tal fato constata a importância da autorredução, pois, provavelmente quase todos os óxidos e espinéis foram reduzidos durante o início do teste (até o tempo de 200 segundos). Logo, observa-se que o mecanismo que limita o processo é o de dissolução dos elementos já reduzidos no banho, haja visto que quase toda a redução já ocorreu.

A Figura 4 mostra a comparação do Cr real recuperado nos testes com a recuperação pelo equilíbrio termodinâmico.

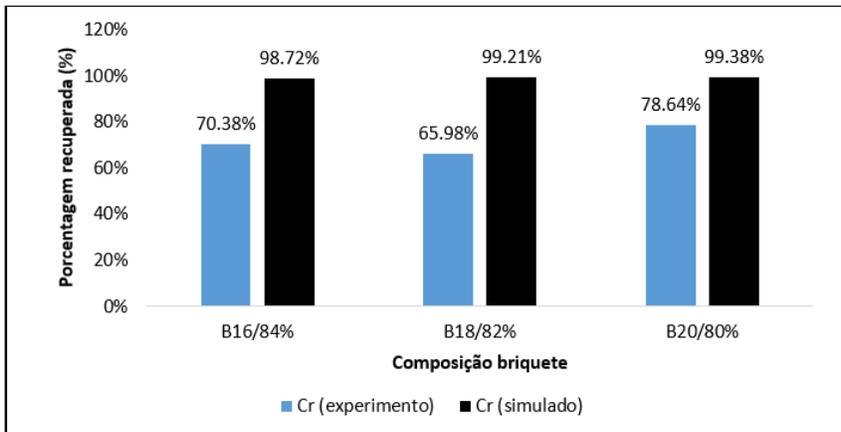


Figura 4: Comparação entre o cromo recuperado nas simulações e nos testes

De acordo com a figura é possível observar que, exceto para o teste B16/84% foi observado um comportamento esperado pelo calculado na termodinâmica, com aumento da taxa de recuperação com aumento da quantidade de carbono.

Um dos possíveis motivos para a variação é falha na amostragem, já que a reversão não é prevista termodinamicamente.

Além disso, o melhor resultado, no geral, ocorreu com a utilização do briquete com 20% de carbono a 1600°C

A Figura 5 mostra a mudança da composição da liga metálica final (após o teste de redução do sistema briquete/aço) com o tempo.

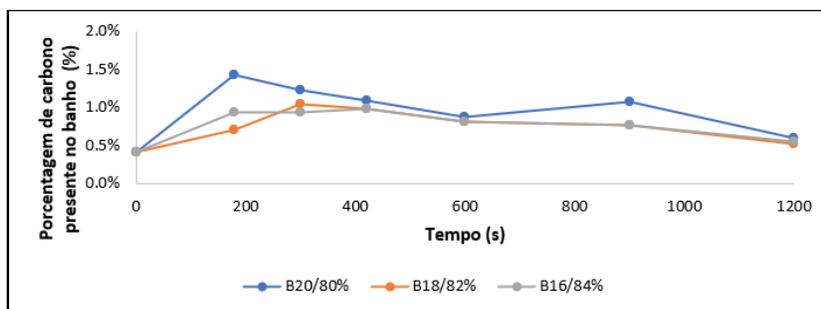


Figura 5: Variação do carbono com o tempo no metal

Os resultados da recuperação do cromo e incorporação de carbono seguiram o mostrado pelo trabalho Yang et al. (2015). Mostrando pequenas quedas devido, a incorporação de outros elementos. A queda no carbono final pode ser atribuída a redução

direta, pois, aproximadamente no tempo de 420 segundos para todos os ensaios o briquete se desintegrou, o que aumentou a área superficial de contato da escória com o banho, o que facilitou a reação e o transporte de massa.

5 | CONCLUSÃO

Através dos estudos realizados no presente trabalho foi possível concluir que é viável a recuperação do Cr da lama de aciaria elétrica através de briquetes auto-redutores à base de carbono, atingindo o maior resultado para o briquete contendo 20% de C em massa, a 1600°C.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à FAPES e ao IFES pelo financiamento da bolsa de pesquisa, e ao IFES-Campus Vitória pelos equipamentos e conhecimento especializado, bem como à universidade *Institut für Technologien der Metallen* (ITM) pelo suporte laboratorial.

REFERÊNCIAS

ABINOX. **Associação brasileira de aços inoxidáveis**. Disponível em: <<http://www.abinox.org.br/site/agenda-inox-noticias-detalhes.php?cod=5680&q=Como+o+A%C3%A7o+Inox+est%C3%A1+inserido+na+economia+circular>> Acesso em 24/03/2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, 1987.

NYRENDA R.L. **The processing of steelmaking flue-dust: a review**. Minerals Engineering. v. 4, n. 7, p. 1003–1025, 1991.

RI, S; CHU, M; CHEN, S; LIU, Z; HONG, H. **Self-reduction Mechanism of coal composite stainless steel dust hot briquette**. Journal of iron and steel research, international. v. 23 (4), pp. 314-321, 2016.

SOBRINHO, V. P. F. M. **Adição de poeira de aciaria elétrica em ferro gusa líquido**. Tese de Doutorado. São Paulo: Escola Politécnica, USP. p. 27- 36, 92-93. 2012.

CAPÍTULO 10

RESPOSTA AO IMPACTO BALÍSTICO DE COMPÓSITOS DE ALUMINA-UHMWPE IRRADIADOS COM RAIOS GAMA

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 05/01/2021

André Ben-Hur da Silva Figueiredo

Instituto Militar de Engenharia
Rio de Janeiro – RJ
<http://lattes.cnpq.br/8195743233435647>

Hélio de Carvalho Vital

Centro Tecnológico do Exército
Rio de Janeiro – RJ
<http://lattes.cnpq.br/1523360054081589>

Ricardo Pondé Weber

Instituto Militar de Engenharia
Rio de Janeiro – RJ
<http://lattes.cnpq.br/4148488718320073>

Édio Pereira Lima Júnior

Instituto Militar de Engenharia
Rio de Janeiro – RJ
<http://lattes.cnpq.br/593070981122256>

João Gabriel Passos Rodrigues

Instituto de Macromolécula Profa. Heloísa
Mano - UFRJ
Rio de Janeiro – RJ
<http://lattes.cnpq.br/7613264178011849>

Letícia dos Santos Aguilera

Instituto Militar de Engenharia
Rio de Janeiro – RJ
<http://lattes.cnpq.br/4630865510856546>

Ronaldo Sergio de Biasi

Instituto Militar de Engenharia
Rio de Janeiro – RJ
<http://lattes.cnpq.br/6179004286433720>

RESUMO: A absorção de energia em ensaio balístico de compósitos de alumina-polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) com 60, 80 e 90% wt% de alumina submetidos a doses de radiação gama de 25, 50 e 75 kGy foi investigada. Os testes balísticos foram realizados em velocidade subsônica em sistema de ar comprimido. Os resultados mostraram que o compósito com 80% de alumina irradiado com 50 kGy apresenta os melhores resultados balísticos. Os resultados do teor de gel, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios X (DRX) mostraram que este compósito é o que apresenta a maior concentração de reticulações e a menor fração volumétrica de UHMWPE amorfo. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do mesmo compósito mostraram um alto pullout, sugerindo que a irradiação gama aumenta a adesão entre a alumina e o UHMWPE.

PALAVRAS-CHAVE: Blindagem balística, impacto balístico, compósito alumina-UHMWPE, irradiação gama

BALLISTIC TESTS OF ALUMINA- UHMWPE COMPOSITES SUBMITTED TO GAMMA RADIATION

ABSTRACT: The energy absorption in ballistic tests of alumina-ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) composites with 60, 80 and 90% wt% Al submitted to gamma radiation doses of 25, 50 and 75 kGy was investigated. The ballistic tests were carried out at subsonic speed using a compressed air system. The results showed that the composite with 80% Al irradiated with 50 kGy yields the best ballistic results. Gel content, Differential scanning calorimetry (DSC)

and X-ray diffraction (XRD) results showed that this composite is the one with the highest concentration of crosslinks and the lowest volume fraction of amorphous UHMWPE. Scanning electron microscopy (SEM) images of the same composite showed a high pullout, suggesting that gamma irradiation increases the adhesion between alumina and UHMWPE.

KEYWORDS: Ballistic shielding, ballistic impact, alumina-UHMWPE composite, gamma irradiation

1 | INTRODUÇÃO

No início do século 21, apesar da ausência de conflitos internacionais na escala das duas guerras mundiais, conflitos locais e regionais envolvendo diferentes tribos, grupos étnicos, milícias, gangues e traficantes fortemente armados tornaram-se uma séria ameaça em várias partes do mundo.

Os coletes de proteção balística usam tecido de aramida como uma única camada de proteção. Esta proteção é limitada a impactos relativamente baixos, munição de até 9 mm. A proteção contra projéteis de alto impacto requer um sistema blindagem multicamada (SBM) (LUZ *et al.*, 2015). Um SBM convencional possui, além do tecido de aramida, uma camada frontal de cerâmica que absorve a maior parte da energia do impacto, erodindo a ponta do projétil. Porém, tal proteção aumenta o custo e compromete a mobilidade do soldado devido ao aumento significativo do peso do colete. Além disso, a camada frontal pode ser fragmentada ao primeiro impacto, comprometendo sua resistência aos disparos subsequentes.

Os principais materiais cerâmicos usados para proteção balística são alumina (Al_2O_3), carbetto de silício (SiC) e carbetto de boro (B_4C). A alumina tem sido sugerida para proteção balística devido às boas propriedades físicas e químicas. No entanto, a baixa resistência à flexão e baixa tenacidade à fratura significam que o uso de alumina pura para proteção balística pode levar a uma falha catastrófica. Além disso, a alta densidade, em torno de $4g/cm^3$, limita seu uso em aplicações onde o peso é fundamental, como coletes balísticos (CAVALLARO, 2011; CARLUCCI and JACOBSON, 2008).

De acordo com Figueiredo *et al.* 2018, compósitos de alumina-UHMWPE podem render um bom compromisso entre alta absorção de energia e baixa densidade, sendo o único problema a baixa adesão entre as partículas de alumina e a matriz polimérica (MADHU *et al.*, 2005). A adesão pode ser aumentada pela exposição dos compósitos à radiação gama (NEVES *et al.*, 2013; LIMA and ARAUJO, 1997), que tem outros efeitos favoráveis, como aumento da rigidez e estabilidade, conforme relatado por Shafiq. *et al.* 2013. Por outro lado, de acordo com Hobbs *et al.* 1994, altas doses de radiação geram microfissuras que enfraquecem o componente alumina.

O objetivo deste trabalho foi investigar as propriedades da alumina irradiada com radiação gama-UHMWPE, a fim de determinar a melhor combinação de concentração de alumina e dose de radiação para aplicações de proteção balística. O UHMWPE é utilizado

para diminuir a densidade e aumentar a resistência à flexão, tornando o escudo mais adequado para proteção pessoal e evitando fratura após o primeiro tiro (COUTINHO *et. al.*, 2003; SENATOV *et. al.*, 2014). Há também um fator econômico envolvido, visto que o compósito é preparado a uma temperatura relativamente baixa, 230 °C, enquanto a alumina pura deve ser preparada sinterizando pó de alumina em altas temperaturas, da ordem de 1400 °C, procedimento de alto custo (MEDVEDOVSKI, 2006; MEDVEDOVSKI, 2010; MEDVEDOVSKI, 2010; SPIEGELBERG, 2009).

2 I MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais usados foram 60 Mesh Alundum em pó com dureza de 9,25 Mohs (Fisher Scientific) e UHMWPE Mipelon PM-200 em pó de 10 μm a 30 μm de diâmetro (Mitsui Chemicals).

Compósitos com diferentes proporções de massa de alumina-UHMWPE foram preparados por mistura mecânica por 10 min e rotulados A00/00, A00/25, A00/50, A00/75, A60/00, A60/25, A60/50, A60/75, A80/00, A80/25, A80/50, A80/75, A90/00, A90/25, A90/50 e A90/75, onde o primeiro número é a concentração de massa de alumina em porcentagem (00 é uma amostra UHMWPE puro usado para comparação). O segundo número é a dose de radiação em kGy (00 é a amostra não irradiada). As amostras foram produzidas em forma de discos de 5 mm de espessura e 51 mm de diâmetro. Os discos foram prensados a 230 °C por 10 min sob uma força de 90 kN e mantidos em formas de alumínio fundido.

A irradiação gama dos compósitos foi realizada usando um irradiador Gammacell 220 Excel com uma fonte Co-60.

Para os testes de balística foi utilizado um rifle Gunpower SSS com supressor de ruído Padrão Armas. O projétil é de chumbo de calibre 22 com uma massa estimada de 3,3 g. Um cronógrafo balístico Air Chrony modelo MK3, com precisão de 0,15 m/s, foi utilizado para medir a velocidade de impacto, e um cronógrafo balístico ProChrono modelo Pal, com precisão de 0,31 m/s, para medir a velocidade residual.

O rifle de ar foi posicionado a 5 m do alvo, consistindo no disco composto fixado em uma moldura de alumínio, preso por uma morsa e alinhado perpendicularmente ao rifle. Um cronógrafo balístico foi posicionado a 10 cm do bico do supressor de ruído e outro foi colocado a 10 cm atrás do alvo.

A energia absorvida pelo alvo foi calculada usando a equação

$$E_{\text{abs}} = m_p(v_i^2 - v_r^2)/2 \quad (1)$$

em que m_p é a massa do projétil, v_i é a velocidade de impacto e v_r é a velocidade residual (AZEVEDO and ARAGÃO, 2010).

Tendo em conta que no caso da proteção individual o peso pode ser um fator

importante, pode-se definir uma figura de mérito dada pela seguinte equação:

$$FM = E_{abs}/m \quad (2)$$

em que m_c é a massa do compósito.

O teor de gel mostra a quantidade de reticulação nas amostras. Foi determinado de acordo com ASTM D2765 usando um dispositivo Soxhlet (SPIEGELBERG, 2009). As amostras foram extraídas com xileno aquecido por 6 h e, posteriormente, lavadas com acetona e secas a 140 °C. O teor de gel percentual foi determinado usando a seguinte expressão:

$$\text{Conteúdo de gel} = (W_f/W_o) \times 100\% \quad (3)$$

em que W_o e W_f são, respectivamente, o peso da amostra antes e depois da extração.

A análise de calorimetria de varredura diferencial (DSC) foi realizada com um calorímetro Netzch DSC 404 F1 Pegasus. As medidas foram realizadas com aquecimento e resfriamento de 10 °C min⁻¹ sob nitrogênio (50 mL min⁻¹). As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente a 180 °C e resfriadas a 50 °C e reaquecidas a 180 °C. A temperatura de fusão e a porcentagem de cristalinidade foram determinadas apenas para a primeira fusão e cristalização. A porcentagem de cristalinidade X_c foi calculada usando a seguinte expressão:

$$X_c = \Delta H_o / \Delta H_m \times 100\% \quad (4)$$

em que ΔH_o e ΔH_m são, respectivamente, a entalpia de fusão do polietileno cristalino (290 Jg⁻¹) e a entalpia de fusão da amostra.

As amostras sinterizadas foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX) em um difratômetro X'PERT PRO PANalítico, com radiação monocromática (Cu K α , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), passo de 0,05° s⁻¹, tempo por passo 150s e 2' entre 10° e 90°. Os padrões de XRD foram refinados usando o método Rietveld, com a ajuda do software TOPAS Academic versão 4.1.

Após os testes balísticos, as imagens dos compósitos com 80% de alumina foram obtidas em um FEI Quanta FEG 250 SEM.

3 | RESULTADO E DISCUSSÃO

Todos os tiros penetraram completamente nos discos. Dois disparos foram feitos em cada experimento e oito experimentos foram realizados para cada composição. Amostras representativas são mostradas na Figura 1 após o primeiro tiro.

Nenhuma diminuição significativa na absorção de energia foi observada após o primeiro tiro.

Como o teste foi realizado com as amostras nos suportes de alumínio fundido, o movimento lateral foi suprimido, reduzindo o dano ao compósito (SHERMAN, 2000; BITTENCOURT, 2009).

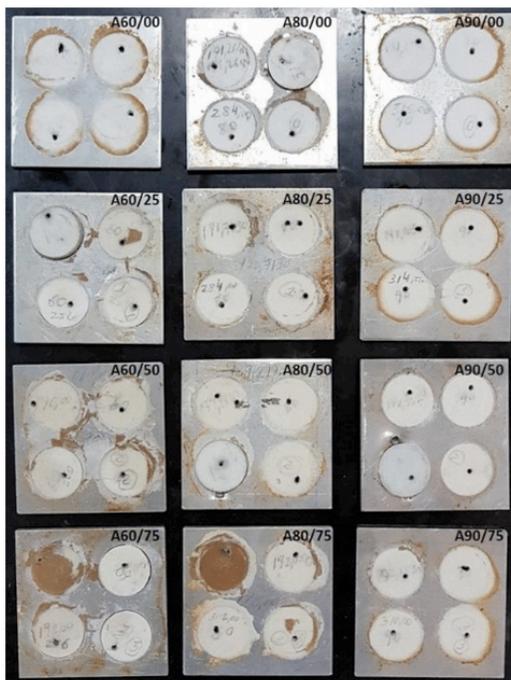


Figura 1 – Amostras A60/00, A60/25, A60/50, A60/75, A80/00, A80/25, A80/50, A80/75, A90/00, A90/25, A90/50 e A90/75 após o primeiro tiro, organizadas em linhas de cima para baixo.

A Tabela 1 mostra os valores médios da massa do compósito (m_c), massa do projétil (m_p), velocidade média de impacto (v_i), velocidade média residual (v_r), energia de absorção (E_{abs}) e fator de mérito (FM) para cada composição. Como esperado, o m_c aumenta com o aumento da concentração de alumina.

COMPÓSITOS	m_c (g)	m_p (g)	V_i (m/s)	V_r (m/s)	E_{abs} (J)	FM (10^3 J/kg)
A60/00	16,50 ± 0,10	3,29 ± 0,23	251,51 ± 2,59	219,15 ± 2,91	25,01 ± 0,86	1,52 ± 0,04
A60/25	15,50 ± 0,09	3,27 ± 0,24	250,91 ± 2,68	211,53 ± 1,45	29,73 ± 1,30	1,92 ± 0,07
A60/50	17,50 ± 0,12	3,25 ± 0,12	250,98 ± 2,31	216,79 ± 2,74	25,89 ± 0,86	1,48 ± 0,04
A60/75	16,00 ± 0,08	3,27 ± 0,14	251,24 ± 2,57	226,24 ± 2,66	19,44 ± 0,83	1,22 ± 0,05
A80/00	23,18 ± 0,11	3,25 ± 0,13	250,13 ± 2,22	211,91 ± 2,26	28,67 ± 1,04	1,24 ± 0,04
A80/25	25,07 ± 0,13	3,30 ± 0,25	247,66 ± 2,59	212,52 ± 2,63	26,60 ± 0,68	1,06 ± 0,02
A80/50	26,02 ± 0,08	3,27 ± 0,20	248,87 ± 2,66	112,93 ± 8,12	64,96 ± 2,51	2,50 ± 0,09
A80/75	27,50 ± 0,11	3,24 ± 0,21	253,71 ± 2,57	212,52 ± 2,93	31,01 ± 0,70	1,13 ± 0,02
A90/00	31,20 ± 0,08	3,29 ± 0,18	248,39 ± 2,44	202,01 ± 2,75	34,28 ± 0,72	1,10 ± 0,02
A90/25	30,47 ± 0,15	3,29 ± 0,28	248,03 ± 2,93	209,70 ± 2,29	28,92 ± 0,95	0,95 ± 0,03
A90/50	30,57 ± 0,13	3,27 ± 0,18	251,44 ± 2,58	216,71 ± 3,08	26,47 ± 0,89	0,87 ± 0,03
A90/75	29,33 ± 0,09	3,31 ± 0,24	246,53 ± 2,06	208,71 ± 2,74	28,44 ± 0,83	0,97 ± 0,03

Tabela 1 - Resultados médios dos testes balísticos.

A Figura 2 mostra o FM dos compósitos com diferentes concentrações de alumina e doses de radiação. Percebe-se que o melhor compromisso entre alta absorção de energia e baixo peso foi apresentado pelo compósito com 80% de alumina irradiado com 50 kGy.

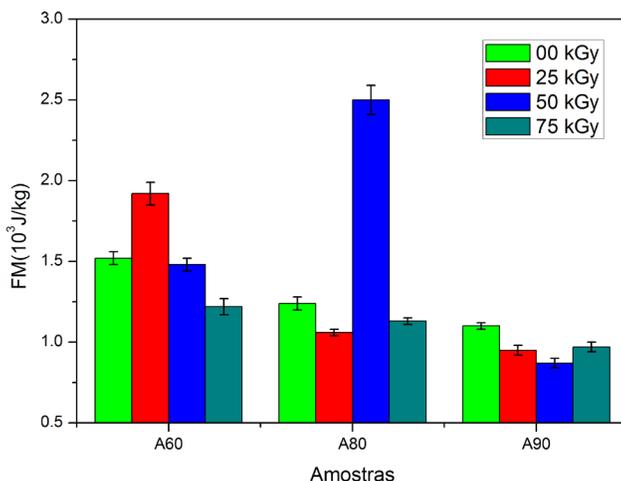


Figura 2 - Fator de mérito de compósitos com concentração de 60%, 80% e 90% de alumina, não irradiados e irradiados com 25 kGy, 50 kGy e 75 kGy

A Tabela 2 mostra o teor de gel de UHMWPE, não irradiado e irradiado com gama nas doses de 25 kGy, 50 kGy e 75 kGy. O maior teor de gel foi para as amostras irradiadas com uma dose de 50 kGy, sugerindo que a concentração de reticulações é máxima para

esta dose de radiação. A diminuição do conteúdo do gel para uma dose maior de radiação é atribuída à degradação do UHMWPE, formando radicais livres.

Amostra	Conteúdo de gel (%)
A00/00	91,20
A00/25	97,37
A00/50	100,00
A00/75	99,69

Tabela 2 - Conteúdo de gel de UHMWPE, não irradiado e irradiado com doses de 25 kGy, 50 kGy e 75 kGy.

As análises DSC foram realizadas durante a primeira fusão e cristalização. As amostras irradiadas com 50 kGy apresentaram os maiores valores de cristalinidade, sendo que entre elas o maior valor foi o da amostra 80/50.

Amostras	T_{onset} (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	T_{end} (°C)	ΔH_{fusion} (J/g)	Crystalinidade (%)
A60/00	128,8	139,4	145,7	53,02	45
A60/25	127,9	139,7	146,3	68,97	59
A60/50	128,6	142,9	152,0	103,10	88
A60/75	128,7	141,4	148,7	77,91	66
A80/00	128,5	140,4	147,5	37,97	65
A80/25	130,3	141,7	148,6	44,36	76
A80/50	129,2	142,1	148,1	56,21	96
A80/75	129,6	140,9	147,4	45,54	78
A90/00	126,8	136,4	143,2	15,17	52
A90/25	130,0	138,5	144,5	21,30	73
A90/50	129,4	139,1	145,6	24,86	85
A90/75	130,9	140,7	147,2	23,38	80

Tabela 3 - Resultados médios de DSC.

As amostras com 80% de alumina foram investigadas posteriormente devido ao bom desempenho balístico apresentado pela amostra com 80% de alumina irradiada com 50 kGy. O objetivo era determinar por que o desempenho balístico aumentou com a dose de radiação de até 50 kGy, mas diminuiu quando a dose de radiação foi aumentada para

75 kGy.

A Figura 3 mostra os padrões de XRD das amostras A80/00, A80/25, A80/50 e A80/75. Exceto por um pico largo em pequenos ângulos atribuídos ao UHMWPE amorfo, apenas os picos de difração de α -alumina e UHMWPE são vistos, mostrando que não houve transformação de fase devido à irradiação gama.

Na Figura 4, pode-se observar que a amplitude de uma banda larga passa por um mínimo para uma dose de radiação de 50 kGy. Isso sugere que a cristalinidade do UHMWPE aumenta com o aumento da dose de radiação até 50 kGy, mas diminui para doses de radiação maiores.

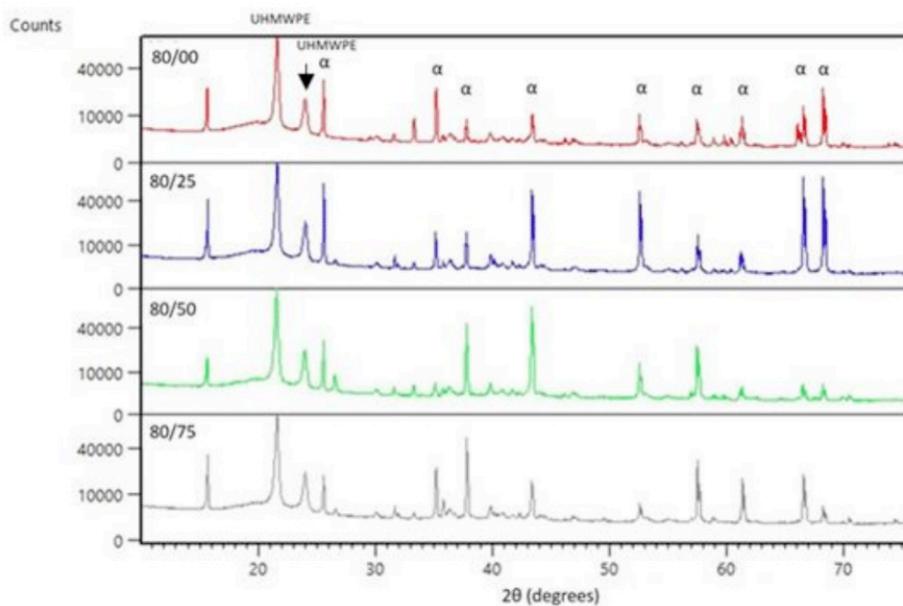


Figura 3 - Padrões de XRD de amostras A80/00, A80/25, A80/50, A80/75.

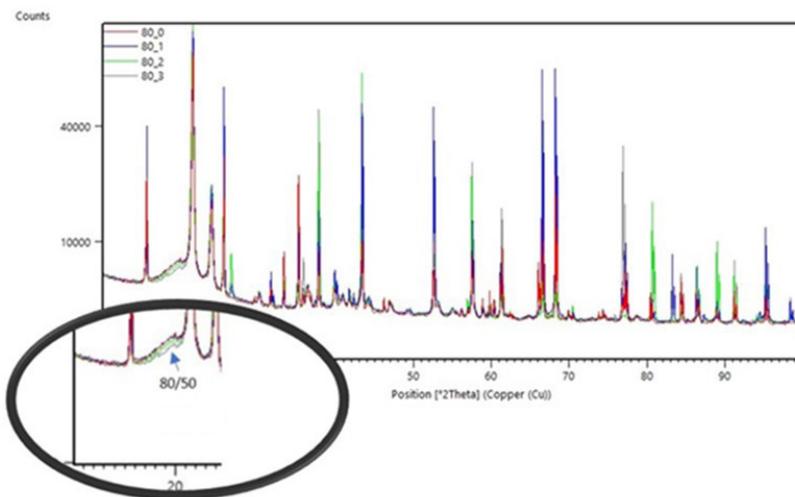


Figura 4 - Padrões de XRD sobrepostos de XRD de amostras A80/00, A80/25, A80/50, A80/75.

A Figura 5 mostra vistas ampliadas de partes dos padrões de difração apresentados na Figura 4. No caso do pico de UHMWPE, há um deslocamento significativo para a esquerda para a amostra submetida a uma dose de radiação de 50 kGy. Isso é atribuído a um relaxamento devido ao aumento da cristalinidade e é consistente com a diminuição da amplitude da banda larga na Figura 4. No caso dos picos de alumina, há um deslocamento para a direita nas amostras irradiadas com 25 e 75 kGy. No primeiro caso, a compressão pode ser devida à perda de água e no segundo a microtrincas induzidas por radiação.

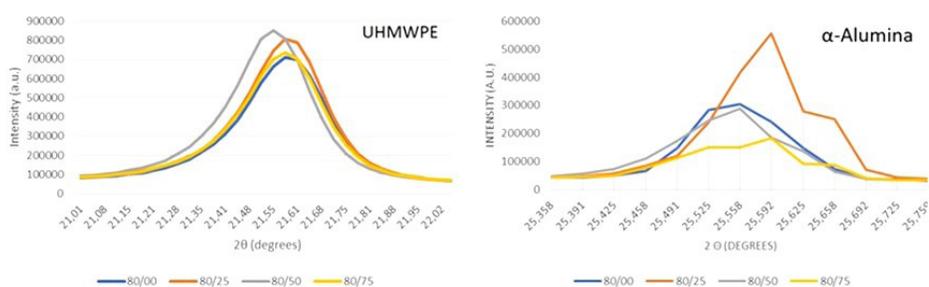


Figura 5 - Linhas de XRD selecionadas de UHMWPE e α -alumina.

A Figura 6 é uma imagem SEM do pó de alumina, mostrando a forma irregular dos grãos, o que melhora a rigidez dos compósitos.

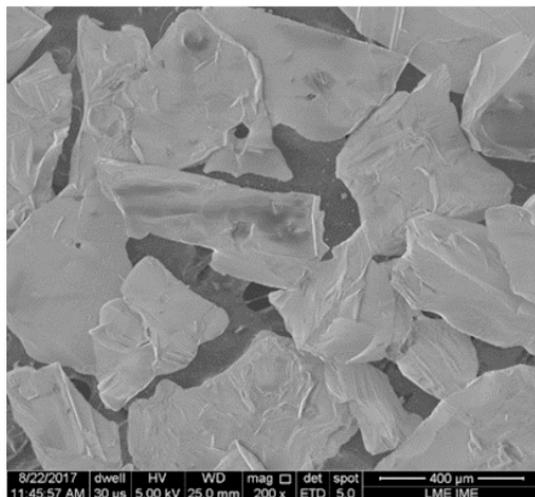


Figura 6 - Imagem SEM do pó de alumina.

Quando ocorre o impacto, ondas de choque compressivas se propagam ao longo da espessura da amostra e são responsáveis por diversas fissuras cuja interação cria posteriormente uma zona de dano cônica com ruptura dúctil e frágil, semelhante à observada em revestimentos cerâmicos (BRESCIANI, 2018). A Figura 7 mostra a zona de dano cônico na face distal de uma amostra A80/50.

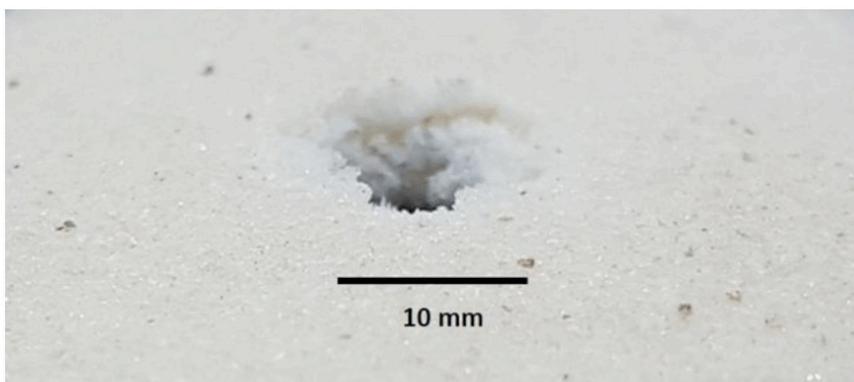


Figura 7 - Imagem ótica mostrando a zona de dano cônico na face distal de uma amostra A80/50.

A Figura 8 mostra as microtrincas nas faces distais das amostras A80 e A80/50 após o primeiro impacto. A principal diferença entre as Figuras 7a e 7b é que há evidências de *pullout* nas amostras irradiadas como consequência do aumento da adesão entre alumina

e UHMWPE, como também mostrado na Figura 9.

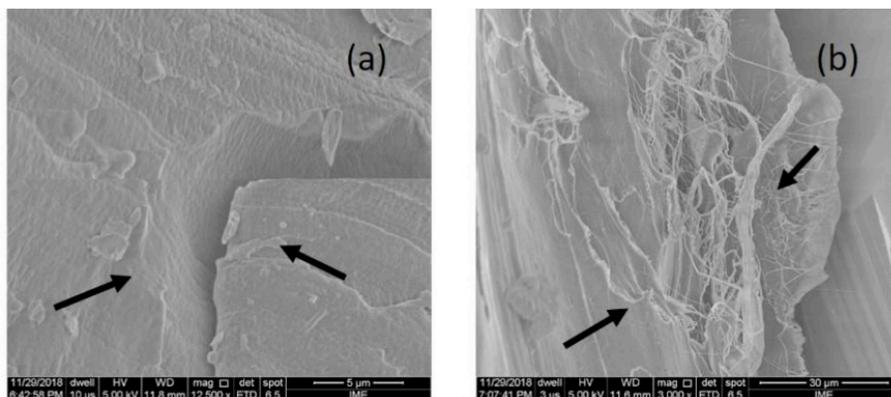


Figura 8 - Imagens de MEV, após o primeiro impacto, da face distal (a) de uma amostra A80/00 mostrando as microtrincas sem *pullout* e (b) de uma amostra A80/50 mostrando microtrincas com *pullout*.

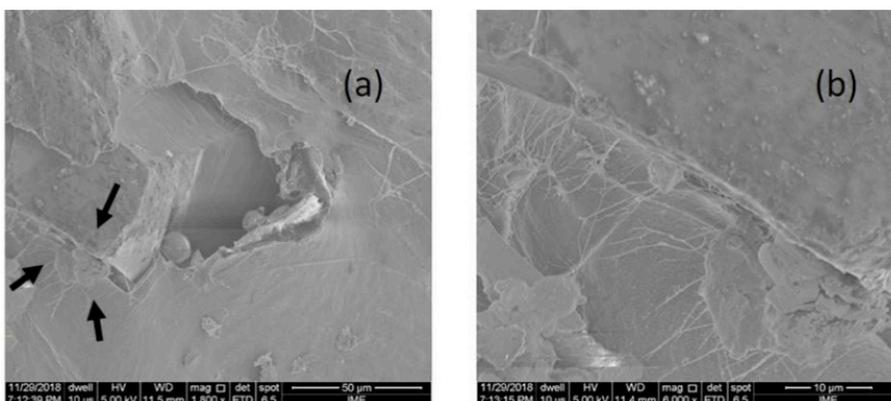


Figura 9 - Imagens de MEV, após o primeiro impacto, (a) da face distal de uma amostra A80/50, mostrando a região de contato entre alumina e UHMWPE, e (b) o aumento da mesma região, mostrando o *pullout* de UHMWPE.

4 | CONCLUSÃO

Os testes balísticos foram realizados em compósitos de alumina-UHMWPE com radiação gama. O compósito com 80% de alumina submetido a uma dose de radiação de 50 kGy foi o que apresentou as melhores propriedades balísticas. Os resultados de conteúdo de gel, DSC, XRD e SEM sugerem que isso se deve a três efeitos da radiação gama: um aumento da extensão da reticulação, uma diminuição da fração de volume do UHMWPE amorfo e um aumento da adesão entre alumina e UHMWPE. Os resultados também mostraram que o aumento da dose de radiação acima de 50 kGy tem efeitos

adversos, provavelmente devido à produção de um grande número de microfissuras que levam a amorfização das partículas de alumina e à degradação do UHMWPE, gerando radicais livres.

REFERÊNCIAS

AZEVEDO, G., ARAGÃO, J.C.T., **Apontamentos sobre balística**, Rio de Janeiro, 2010.

BITTENCOURT, B.A., ELLWANGER M. V., NASCIMENTO, W. A., BELCHIOR, L. F., ARAÚJO, E. M., MELO, T. J. A., **Moldagem por compressão a frio do polietileno de ultra alto peso molecular. Parte 1: Influência do tamanho, distribuição e morfologia da partícula na densidade a verde**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 19, n. 3, p. 224-230, 2009.

BRESCIANI, L.M., MANES, A., GIGLIO, M., **Na analytical model for ballistic impacts against ceramic tiles**, Ceram. Int., v. 44, p. 21249, 2018.

CARLUCCI, D.E.; JACOBSON, S.S. **Ballistics: theory and design of guns and ammunition**. Boca Raton [Florida]: CRC, 2008. 496p. ISBN 1420066180.

CAVALLARO, P.V., **Soft body armor: an overview of materials, manufacturing, testing, and ballistic impact dynamics**, 1 August 2011, NUWC-NPT Technical Report 12,057

COUTINHO, F.M.B., MELLO, I.L., SANTA MARIA, L.C., **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, p. 1-13, 2003.

FIGUEIREDO, A.B.S, LIMA JR, E.P., GOMES, A.V., MELO, G.B.M., MONTEIRO, S.N., de BIASI, R.S., **Response to ballistic impact of alumina-UHMWPE composites**, Mat. Res., v. 21(5): e20170959, 2018.

HOBBS, L. W., CLINARD JR., F. W., ZINKLE, S. J., EWING, R. C., **Radiation effects in ceramics**, J. N. Mat., v. 216, p. 291-321, 1994.

LIMA, I. S., ARAÚJO, E. S., **Efeitos da radiação gama na estrutura e nas propriedades do poliestireno**. In: 4th Meeting on Nuclear Applications, 1997, Poços de Caldas. Associação Brasileira de Polímeros-ABPol. Rio de Janeiro: Divisão gráfica SG-6 / UFRJ, v. 2. p. 137-139, 1997.

LUZ, F.S., JUNIOR, E.P.L., LOURO, L.H.L., MONTEIRO, S.N., **Ballistic test of multilayered armor with intermediate epoxy composite reinforced with jute fabric**, Materials Research, v. 18, p. 170-177, 2015.

MADHU, V., RAMANJANEYULU, K., BHAT, T. B., GUPTA, N. K., **Na experimental study of penetration resistance of ceramic armour subjected to projectile impact**, Int. J. Imp. Eng., v. 32, p. 337-350, 2005.

MEDVEDOVSKI, E., **Lightweight ceramic composite armor system**, Advances in Applied Ceramics, v. 105, p. 241-245, 2006.

MEDVEDOVSKI, E., **Ballistic performance of armor ceramics: Influence of design and structure – part I**, Ceramics International, v. 36, p. 2103-2115, 2010.

MEDVEDOVSKI, E., **Ballistic performance of armor ceramics: Influence of design and structure – part II**, Ceramics International, v. 36, p. 2117-2127, 2010.

NEVES J. C., SILVA, G. G., MENDES, M. W. D., BRESSIANI, A. H., BRESSIANI, J. C., GARCIA, F. G., **Efeito da irradiação gama nas propriedades mecânicas e térmicas de redes DGEBA/amina cicloalifática com potencial para aplicações médicas**, Polímeros, v. 23, n. 6, p. 814-822, 2013.

SENATOV, F.S., GORSHENKOV, M.V., TCHERDYNTSEV, V.V., KALOSHKIN, S.D., SUDARCHIKOV, V.A., **Fractographic analysis of composites based on ultra high molecular weight polyethylene**, Composites: Part B, v. 56, p. 869-875, 2014.

SHAFIQ, M., MEHMOOD, M.S., YASIN, T., **On the structural and physicochemical properties of gamma irradiated UHMWPE/silane hybrid**, Mat. Chem. Phys, v. 143, p. 425-433, 2013.

SHERMAN, D., **Impact failure mechanism in alumina tiles on finite thickness support and the effect of confinement**, Int. J. Impact Eng., v.24, p. 313-328, 2000.

SPIEGELBERG, S. H., **Chapter 24: Characterization of Physical, Chemical, and Mechanical Properties of UHMWPE**, UHMWPE Biomaterials Handbook (Second Edition), p. 355-368, 2009.

INFLUÊNCIA DA TÉCNICA “TWO STEPS SINTERING” NA REDUÇÃO DA POROSIDADE DAS CERÂMICAS VERMELHAS

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 15/03/2021

André Lucas Reboli Pagoto

Instituição de Ensino, IFES

Campus Santa Teresa

Santa Teresa - ES

<http://lattes.cnpq.br/9933665912963991>

Valdi Antonio Rodrigues Junior

Instituição de Ensino, IFES

Campus Santa Teresa

Santa Teresa – ES

<http://lattes.cnpq.br/0765293449414631>

RESUMO: A região do Vale do Canaã é caracterizada pela presença de indústrias de cerâmicas e de esquadrias. A fabricação de telhas e lajotas foi estudada e proposto uma nova rota de queima dos produtos cerâmicos da região, com o objetivo de melhorar a qualidade do produto final. A técnica de “Two Steps Sintering” permite que o material mude algumas de suas propriedades mecânicas sem que altere drasticamente as temperaturas de tratamento das cerâmicas. A técnica consiste em aumentar a temperatura de tratamento da amostra durante o aquecimento do forno e, ao atingir a nova temperatura, mantê-la por poucos minutos e logo após a amostra será resfriada até a temperatura convencional de tratamento. Foram elaboradas amostras a partir da mistura de matéria prima padrão utilizada nas cerâmicas da região com a adição de 20% de resíduo de mármore e granito. Cada pastilha

confeccionada (amostra) tinha formado cilíndrico com cerca de 16 milímetros de diâmetro variando de 6 a 8 milímetros de altura e foram compactadas sob uma força de 1,5 toneladas em uma prensa hidráulica. Para o tratamento térmico, a temperatura de patamar foi fixada em 960 °C por 24 horas. Para inserir a rotina de tratamento de “two steps sintering”, a temperatura de patamar foi extrapolada por 1 minuto em 20 °C para o primeiro conjunto de 10 amostras, 40 °C para o segundo conjunto de 10 amostras e 60 °C, para o conjunto final de 10 amostras. As amostras foram submetidas a mensuração de suas massas, medição volumétrica direta, determinação da densidade, determinação da absorção de água, determinação volumétrica real (determinação do deslocamento de fluido). As medidas indicaram que a técnica de “two steps sintering” podem ser aplicadas nas indústrias de cerâmica vermelha e proporcionaram, no laboratório, a diminuição da absorção de água e das trincas do material cerâmico.

PALAVRAS-CHAVE: Rota térmica, temperatura, resíduo, compactação.

INFLUENCE OF THE “TWO STEPS SINTERING” TECHNIQUE IN REDUCING THE POROSITY OF RED CERAMICS

ABSTRACT: The Canaã Valley region is characterized by the presence of ceramic and window frames industries. The manufacture of tiles and tiles was studied and a new route for burning ceramic products in the region was proposed, with the aim of improving the quality of the final product. The “Two Steps Sintering” technique allows the material to change some

of its mechanical properties without drastically altering the treatment temperatures of the ceramics. The technique consists in increasing the sample treatment temperature during the heating of the oven and, when reaching the new temperature, keep it for a few minutes and soon after the sample will be cooled to the conventional treatment temperature. Samples were prepared from the mixture of standard raw material used in ceramics in the region with the addition of 20% marble and granite residue. Each manufactured insert (sample) had a cylindrical shape about 16 millimeters in diameter ranging from 6 to 8 millimeters in height and were compacted under a force of 1.5 tons in a hydraulic press. For heat treatment, the threshold temperature was fixed at 960 °C for 24 hours. To insert the “two steps sintering” treatment routine, the threshold temperature was extrapolated for 1 minute at 20 °C for the first set of 10 samples, 40 °C for the second set of 10 samples and 60 °C for the final set of 10 samples. The samples were subjected to measurement of their masses, direct volumetric measurement, density determination, determination of water absorption, real volumetric determination (determination of fluid displacement). The measures indicated that the “two steps sintering” technique can be applied in the red ceramic industries and provided, in the laboratory, a reduction in the absorption of water and cracks in the ceramic material.

KEYWORDS: Thermal route, temperature, residue, compaction.

1 | INTRODUÇÃO

O Instituto Federal do Espírito Santo, *Campus* - Santa Teresa está situado na região do Vale do Canaã, a 20 km de distância da cidade de Santa Teresa, em uma região onde a agricultura familiar prevalece e as indústrias cerâmicas, de esquadrihas e alambiques tem grande importância econômica. Somente a região do entorno do IFES Santa Teresa, (região do Vale do Canaã) possui 11 indústrias de cerâmicas vermelhas associadas ao Sindicato da Indústria de Cerâmica do ES (Sindiccer-ES).

Bozetti (2013), realizou um levantamento das indústrias cerâmicas da região do Vale do Canaã utilizando dados fiscais fornecidos pelos contadores. A pesquisa focou a cidade de São Roque localizada a 10 km do IFES, com a finalidade de analisar a importância econômica e social destas empresas. Em 2011, nove empresas avaliadas geravam 575 empregos formais diretos (5% da população da cidade), produziram 82 milhões de peças (lajotas e telhas) e obtiveram uma receita bruta de 20,8 milhões de reais. Deste montante, foi pago 2,5 milhões de reais em impostos, equivalendo a cerca de 14% da arrecadação da cidade.

Apesar da força econômica, as indústrias ceramistas da região buscam empiricamente a estequiometria ideal de solos argilosos para a confecção de telhas e lajotas. Visando diminuir o impacto ambiental da extração de argila, várias indústrias já incorporam o resíduo do beneficiamento do mármore e granito para diminuindo o uso de matéria-prima e diminuindo, também, a produção de passivo ambiental das indústrias que beneficiam rochas ornamentais. Apesar da importância ambiental do processo, os ceramistas desconhecem os mecanismos de reação entre argila e resíduo, produzindo,

também de forma empírica, cerâmicas vermelhas com mistura de granito e mármore.

A qualidade dos produtos cerâmicos depende das características que o material adquire durante sua fabricação, a porosidade é a característica que mais influência na qualidade da cerâmica, dela depende a absorção de água, a resistência mecânica e a permeabilidade do produto.

A porosidade de um material é definida pela quantidade de espaços vazios que existe em seu interior, os poros. Quando exposto a condições de umidade ocorrerá um aumento de massa do material (objeto) avaliado devido ao preenchimento dos poros pela água. Associa-se também a porosidade do material a capacidade de resistir a permeabilidade da água (BACCELLI JÚNIOR, 2010). Características como absorção de água e permeabilidade a água não são desejadas na produção de cerâmica.

A sinterização é um processo natural em que um conjunto de partículas em contato mútuo, sob ação da temperatura, transformasse em um corpo íntegro e de maior resistência mecânica, podendo, inclusive, tornar-se totalmente denso. Ela ocorre, por exemplo, quando partículas de no máximo poucas centenas de micrometros de diâmetro encontram-se em estreito contato e a temperatura do ambiente é suficientemente alta para produzir a união por coalescência (fusão de superfícies adjacentes), as partículas em contato podem ser até milimétricas. Se a temperatura do ambiente ultrapassar o ponto de fusão de algumas partículas, ocorrerá a sinterização pela formação de uma fase líquida, nesse caso a cerâmica pode perder a forma estrutural que existia antes do tratamento, comprometendo assim a qualidade do produto final.

O estudo e determinação de técnicas que eliminem ao máximo a porosidade do material e de extrema importância para atribuir melhorias as características físicas do material.

2 | OBJETIVO

Aplicar a técnica de tratamento térmico “two step sintering” (ZHENG & WU, 2015). na tentativa de diminuir a porosidade das cerâmicas vermelhas e melhorar sua qualidade.

3 | MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi conduzido no laboratório de física do IFES Campus Santa Teresa, o laboratório já dispõe dos equipamentos necessários para a condução do experimento. Os materiais utilizados foram: a matéria prima coletada junto as cerâmicas da região, o resíduo de beneficiamento de mármore e granito, pastilhadores, vasilhames e utensílios. E os equipamentos utilizados foram: a prensa hidráulica necessária para compressão dos pastilhadores, balança analítica, forno mufla, agitador aquecedor, termômetro.

As amostras foram produzidas a partir da mistura de matéria prima padrão utilizada nas cerâmicas da região com a adição de 20% de resíduo de mármore e granito. Cada

pastilha confeccionada (amostra) tinha formado cilíndrico com cerca de 16 milímetros de diâmetro variando de 6 a 8 milímetros de altura. Após a confecção das pastilhas estas foram submetidos aos tratamentos, cada tratamento variava o a rampa final de temperatura, amentando durante alguns instantes a temperatura acima da temperatura usual de cozimento.

O tratamento 1 (T1) foi considerado como testemunha onde que a temperatura final se mantinha a 960 °C [3] durante 24 horas, o tratamento 2 (T2) teve uma variação de 20°C na rampa final durante 1 minuto atingindo 980°C e retornando a 960°C e mantido assim por 24 horas, o tratamento 3 (T3) teve uma variação de 40°C atingindo 1000°C durante 1 minuto retornando a 960°C e mantida assim por 24 horas e o tratamento 4 (T4) teve uma variação de 60°C na temperatura final atingindo 1020°C durante 1 minuto e retornando para 960°C e mantida assim por 24 horas. Cada tratamento possuía 7 repetições.

As amostras foram submetidas a mensuração de suas massas, medição volumétrica direta, determinação da densidade, determinação da absorção de água, determinação volumétrica real (determinação do deslocamento de fluido). Esses dados foram correlacionados com o percentual de absorção de água das amostras e sua porosidade.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a obtenção dos dados estes foram uma serie de cálculos para estimar os parâmetros utilizados para avaliação dos tratamentos. As principais variáveis estudadas estão expressas na tabela 1. Esses dados foram obtidos a partir do tratamento das medidas feitas nas amostras (massa, volume, variação da massa após imersão).

Tratamentos	Absorção de água	Trincas
T1 = 960°C	20,08%	13,82%
T2 = ↑ 980°C	19,24%	4,06%
T3 = ↑ 1000°C	20,01%	1,52%
T4 = ↑ 1020°C	19,91%	2,56%

Tabela 1 – Resultado dos tratamentos: Absorção de água e índice de trincas.

A primeira variável estudada foi a absorção de água, essa variável está ligada diretamente a porosidade interna da amostra. Os poros da amostra, ao serem preenchidos com água, aumentam a massa da amostra e em determinadas condições promovem a permeabilidade a água. A absorção de água apresentou um comportamento de queda quando a amostra foi submetida ao tratamento T2 em relação aos demais tratamentos, isso pode ser explicado pela reação de coalescência promovida pelo emprego da técnica “two step sintering” que demonstrou maior eficácia em relação a diminuição da absorção de

água nessa faixa de temperatura.

Outro parâmetro obtido com a análise de dados foram as “Trincas” esse parâmetro foi obtido através da relação estabelecida entre o volume virtual da amostra e o volume obtido através da imersão em água. Esse parâmetro indica os danos que a amostra sofreu com o processo de tratamento térmico. Pode ser observado que o índice de trincas diminui com o emprego da técnica “two step sintering”. A promoção da coalescência das partículas da amostra pelo tratamento promove maior resistência mecânica o que proporciona menos trincas, característica desejada na qualidade no material.

5 | CONCLUSÃO

Foi possível aplicar a técnica “two step sintering” na fabricação de cerâmicas e essa proporcionou diminuição da absorção de água e diminuição das trincas no material.

REFERÊNCIAS

Bozetti M. A importância das empresas ceramistas para o município de São Roque do Canaã, ES, Brasil, **Dissertação** (Mestrado em Administração), Universidad Internacional Três Fronteras, 2013.

BACCELLI JÚNIOR, Gilberto. **Avaliação do processo industrial da cerâmica vermelha na região do Seridó-RN**. 2010. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Zheng, T., & Wu, J. (2015). Enhanced piezoelectricity over a wide sintering temperature (400–1050 °C) range in potassium sodium niobate-based ceramics by two step sintering. *Journal of Materials Chemistry*, 3, 6772-6780.

COMPARAÇÃO ENTRE POLI (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) E POLIPROPILENO (PP). POR QUE POLÍMEROS COM ÍNDICE DE FLUIDEZ SIMILARES NÃO APRESENTAM O MESMO DESEMPENHO TÉRMICO E MECÂNICO?

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 03/03/2021

Rogério Massanori Sakahara

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
São Paulo, SP, 05508-030, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/3378077040598834>

Wang Shu Hui

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
São Paulo, SP, 05508-030, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/7984507949644750>

Daniel José da Silva

Universidade Federal do ABC
Santo André, SP - Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9671509103246537>

Luiz Henriques

CPE - Compostos Plásticos de Engenharia
São Paulo, SP, 02712-120, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/0135929109373851>

RESUMO: Polímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) apresentam um excelente equilíbrio entre as propriedades de rigidez e tenacidade quando comparados com polímeros tradicionais utilizados na área de transformação por injeção, como o polipropileno (PP). Neste trabalho, alguns ABS oriundos de diferentes tecnologias de polimerização (emulsão e massa) são analisados por microscopia de força atômica (AFM) e correlações são feitas com as suas propriedades mecânicas e térmicas, tais como módulo de flexão, temperatura de

distorção térmica (HDT) e resistência ao impacto Izod. Diferenças em processabilidade foram também avaliados e resultados de taxa de fluxo em fusão (melt flow rate - MFR) e de teste de preenchimento de fluxo em espiral em molde de injeção (*spiral melt flow test*) foram comparados. Também foram incluídas três amostras de PP neste estudo, uma vez que são largamente utilizados. As amostras de ABS apresentam uma gama superior de propriedades térmicas e mecânicas em comparação com as amostras de PP. No entanto, as amostras de PP superam as blendas de ABS na moldagem por injeção, de acordo com os resultados do preenchimento em espiral. Neste trabalho também foi possível demonstrar que a tecnologia do processo de produção e a distribuição da fase polibutadieno na matriz SAN são fatores muito importantes para diferenciação dos tipos de ABS comerciais, uma vez que são responsáveis pelas propriedades e características diferenciadas observadas.

PALAVRAS-CHAVE: ABS, polipropileno, morfologia, propriedades mecânicas, mfr.

COMPARISON BETWEEN POLY (acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene) (ABS) AND POLYPROPYLENE (PP). WHY POLYMERS WITH SIMILAR MELT FLOW RATE DO NOT HAVE THE SAME THERMAL AND MECHANICAL PERFORMANCE?

ABSTRACT: Acrylonitrile-butadiene-styrene polymers (ABS) present an excellent balance between the rigidity and toughness properties when compared to traditional polymers processed by injection, such as polypropylene (PP). In

this work, some ABS originated from different polymerization technologies (emulsion and mass) are analyzed by atomic force microscopy (AFM), and correlations are made with their mechanical and thermal properties, such as flexural modulus, heat distortion temperature (HDT) and Izod impact resistance. Processability differences were also evaluated by melt flow rate (MFR) and spiral flow filling in injection mold tests . Three samples of PP were also included in this study since they are widely used. ABS samples have a higher range of thermal and mechanical properties compared to PP samples. However, PP samples outperform ABS blends in injection molding, according to the spiral filling test results. In this work, it was also possible to demonstrate that the technology used in the production process and the distribution of the polybutadiene phase in the SAN matrix are significant factors for the differentiation of the commercial ABS types, since they are responsible for the different properties and characteristics observed.

KEYWORDS: ABS, polypropylene, morphology, AFM, mechanical properties, mel flow properties.

1 | INTRODUÇÃO

Apesar de seu custo mais elevado quando comparado com polímeros mais comuns como o polipropileno, o ABS é amplamente conhecido por sua versatilidade e ainda leva muita vantagem devido ao seu melhor balanço de propriedades: rigidez versus ductilidade. Trata-se de um polímero de engenharia amorfo com sistema multifásico composto por fase particulada de borracha (polibutadieno - PB) distribuída em uma matriz contínua de copolímero (polímero de acrilonitrila e estireno - SAN) (Figura 1). Sua composição química tem faixas percentuais próprias e varia entre 15 a 35% de acrilonitrila, 40 a 50% de estireno e 5 a 30% de borracha de butadieno (BR ou PB). Essencialmente, a proporção de PB no ABS é responsável pelo aumento da flexibilidade e da resistência ao impacto, bem como pela redução da temperatura de transição vítrea, T_g , tornando-o mais versátil para aplicações a baixas temperaturas (Figura 1). O diagrama na Figura 1 apresenta resumidamente a influência relativa dos componentes do ABS nas suas propriedades físicas e químicas. Incrementando-se a proporção de estireno no ABS promove-se uma maior rigidez e processabilidade, enquanto o aumento da acrilonitrila resulta, conseqüentemente, em maior resistência química e resistência a altas temperaturas.

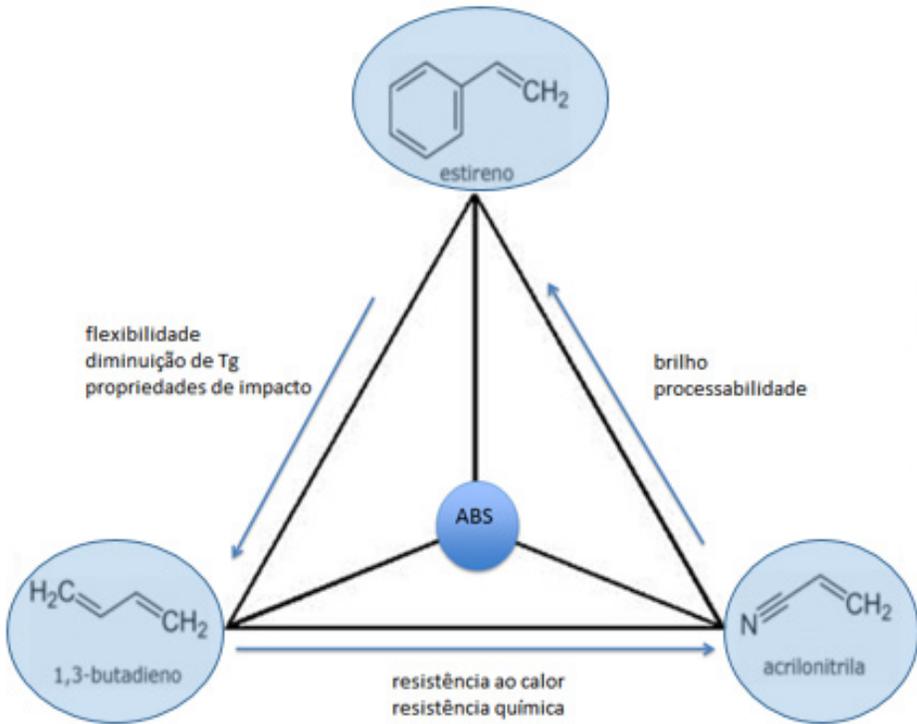


Figura 1 – Efeitos da composição química nas propriedades do ABS [10]

Além disso, as resinas de ABS são essencialmente produzidas por dois processos de polimerização, emulsão e em massa [1-3], que conferem características bastante distintas, uma vez que cada uma delas desenvolve morfologias únicas. A polimerização em emulsão é realizada em duas etapas; preparação de partículas PB seguida pela adição de uma mistura de estireno e acrilonitrila dentro da emulsão e copolimerização, que também forma uma camada de enxerto nas partículas de PB. O processo em emulsão gera melhores graus de brilho quando comparado ao ABS produzido pela tecnologia de massa, pois produz uma dispersão mais fina de partículas de borracha na matriz SAN. No entanto, a polimerização em massa, que envolve também duas etapas, preparação prévia de PB particulado, seguida pela dispersão das partículas de PB pré-formadas na mistura de estireno e acrilonitrila e polimerização, é capaz de produzir produtos de resistência ao calor superior e cor mais clara (menos amarelado) do que por polimerização em emulsão. Com relação à morfologia da fase dispersa, na polimerização em massa ocorre uma grande quantidade de inclusões de copolímero de estireno-acrilonitrila nas partículas de PB (acima de 50%), enquanto para os tipos de ABS sintetizados por polimerização em emulsão, este percentual de inclusões é mais baixo (em torno de 10%) [3].

Neste trabalho, oito diferentes tipos de ABS comerciais são analisados por

microscopia de força atômica e ensaios de resistência mecânica e térmica. Os resultados são analisados no intuito de observar a influência da morfologia no comportamento mecânico do ABS. Além disso, três diferentes tipos de polipropileno (PP) foram incluídos na análise de fluidez em fusão, pois tanto o ABS quanto o PP são amplamente utilizados na fabricação de muitas peças e artefatos produzidos pelo processo de injeção. É objetivo deste trabalho tentar discutir a correlação entre as propriedades tecnológicas macroscópicas desejáveis nos materiais de emprego cotidiano e a influência da morfologia presente nos sistemas poliméricos multifásicos.

2 | PARTE EXPERIMENTAL

Para a análise da morfologia, as amostras foram preparadas em meio crioscópico a $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a observação foi efetuada utilizando um microscópio de força atômica (AFM) (Nanoscope V Bruker-Veeco) acoplado a uma sonda de silicone TESP-SS (com extremidade de raio na faixa de $2 - 10\text{ nm}$ e força constante de 60 Nm^{-1}), utilizando-se o software 7.300R1SR1 e as imagens foram obtidas utilizando-se uma lente com capacidade de resolução de 512×512 e geração de imagens a $20\mu\text{m}$ (Leica EMFC6). A escala amarelo-marrom das imagens indica redução gradual da dureza e/ou densidade da região, incluindo os defeitos no plano da superfície. Para os ensaios mecânicos, todos os corpos de prova foram preparados por moldagem por injeção utilizando-se uma máquina Arburg de acordo com ASTM D3641-12 e ASTM D4101-10. Os ensaios de impacto Izod foram realizados a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme ASTM D256-5A, utilizando-se o equipamento Ceast Resil Impactor (pêndulo de 4 J e corpos de prova de dimensões $12,7 \times 65 \times 3,14\text{ mm}$). O módulo de flexão foi obtido em conformidade com a ASTM D790-07 utilizando-se uma máquina universal Instron 4204 com célula de carga 1 kN e corpos de prova de dimensões $128,8 \times 12,8 \times 3,16\text{ mm}$. A fluidez das amostras fundidas foi determinada utilizando o ensaio de taxa de fluidez do fundido (melt flow rate – MFR, $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ e carga = $2,16\text{ kg}$) de acordo com o método ASTM D 1238 e o teste de fluxo em espiral (“spiral flow” = resultado de preenchimento da cavidade do molde em espiral) de acordo com o método ASTM D 3123 (injetados a $T_{\text{fundido}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressão = 800 bar , e molde padrão a $T_{\text{molde}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$).

A análise de variância de dois fatores (ANOVA *two-way*) e o teste de Tukey foram aplicados para avaliar estatisticamente a diferença significativa entre as propriedades medidas das amostras, utilizando o programa Origin (versão 2016) e nível de confiança de 95%.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Oito tipos de ABS de fornecedores distintos e três de PP foram utilizados neste estudo (Tabela 1). Por questões de confidencialidade, o nome dos fornecedores foram substituídos por letras e os códigos comerciais foram substituídos por números

subsequentes (por exemplo, os fornecedores A e B contribuíram com dois tipos cada e o fornecedor D contribuiu com a doação de três tipos de ABS). Na Tabela 1 são apresentadas as informações de MFR e a respectiva tecnologia de processo de produção avaliada pela análise morfológica.

Amostra	MFR^{a)} [g.10min⁻¹]	Técnica de polimerização^{c)}
ABS A1	6,3	Emulsão
ABS A2	0,1	Emulsão
ABS B1	1,1	Emulsão
ABS B2	2,3	Emulsão
ABS C	21	Emulsão
ABS D1	6,5	Massa
ABS D2	10	Massa
ABS D3	15	Massa
PP ^{b)}	0,9	Não aplicável para o estudo
PPH	23	Não aplicável para o estudo
PPC	26	Não aplicável para o estudo

^{a)}Condição do ensaio 230 °C e 2,16 kg (ASTM D1238); ^{b)}tipo de PP com baixíssimo fluxo de fundido; ^{c)}Tecnologia de polimerização inferida através da avaliação da morfologia feita por AFM (Figura 2).

Tabela 1: MFR de ABS e PP analisados e respectiva tecnologia de produção do ABS.

A Figura 2 mostra as micrografias feitas por AFM. Os locais mais escuros, com menor densidade, mostram locais de existência da fase borracha dispersa na matriz SAN mais clara. A polimerização em duas etapas produz o ABS contendo duas fases imiscíveis, SAN e PB, que estão organizados em uma fase matriz vítrea contendo uma fase borrachosa dispersa, respectivamente. Entretanto, devido à sua formação a partir da segunda etapa de polimerização, a mistura de monômeros se dissolve também no interior das partículas de PB, formadas na primeira etapa, levando, então à formação da estrutura fase-dentro-de-fase das partículas dispersas.

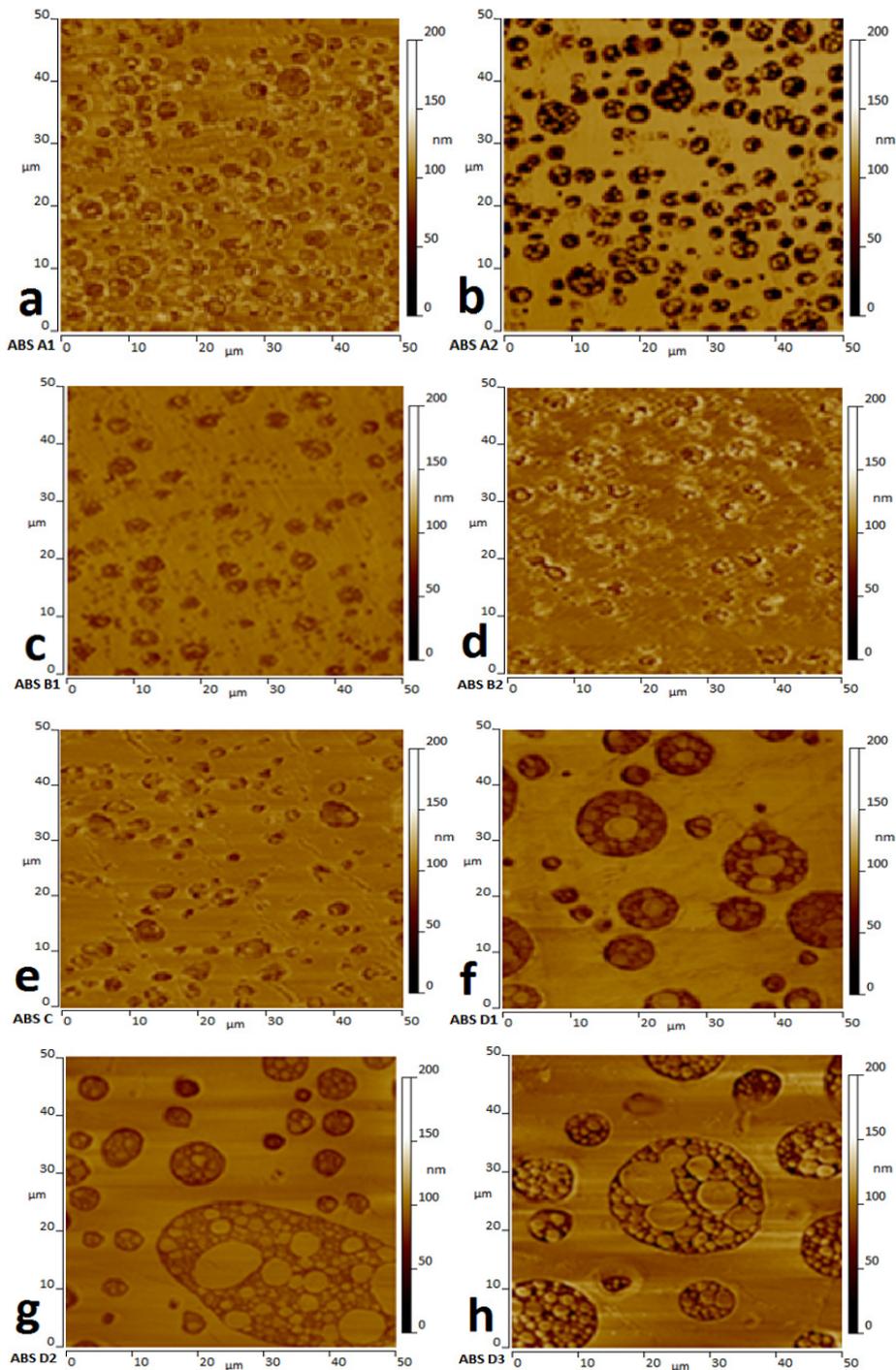


Figura 2 – Micrografias das amostras de ABS: (a) ABS A1, (b) ABS A2, (c) ABS B1, (d) ABS B2, (e) ABS C, (f) ABS D1, (g) ABS D2 e (h) ABS D3. [10]

As partículas pré-formadas de PB utilizadas na polimerização em massa são maiores comparadas àquelas da polimerização em emulsão, estas com dimensões micelares que incham na segunda etapa da polimerização.

A partir da análise morfológica é possível inferir o processo de polimerização de cada uma das amostras (Tabela 1). As resinas ABS A (A1 e A2), B (B1 e B2) e C provavelmente foram preparadas por polimerização em emulsão, indicada pelos menores tamanhos das partículas de PB uniformemente distribuído na matriz SAN, enquanto as resinas D (D1, D2 e D3) pela tecnologia de massa. Neste tipo de polimerização, além da grande variação dos tamanhos das partículas de PB dispersas na matrix SAN, os tamanhos são significativamente maiores e tendem a apresentar no seu interior numerosas inclusões menores de domínio SAN (Figura 2).

A tecnologia de emulsão tem a característica de gerar produtos de ABS com alto brilho, enquanto a tecnologia de massa produz tipos com baixo brilho e mais claros (esbranquiçados). Isto pode ser explicado pela interação da luz com a qualidade da superfície contendo as partículas maiores ou menores que o comprimento da luz visível incidente, gerando assim estas características específicas de espalhamento ou reflexão especular, respectivamente. Em relação às propriedades mecânicas, a composição e a proporção da fase borracha (PB) na matriz SAN desempenham um papel importante, além da forma de produção do ABS. Estes fatores contribuem para diferenças na interação entre as fases rígida e flexível e nas propriedades macroscópicas observadas, ainda que a proporção direciona fortemente as propriedades físicas do ABS.

A Figura 3 apresenta o módulo de flexão e a resistência ao impacto Izod a 23 °C para amostras estudadas em comparação com as amostras de PP. Os valores de módulo de flexão são comparáveis, com ligeira vantagem para alguns tipos de ABS, enquanto os valores de resistência a impacto Izod de todos os tipos de ABS são definitivamente superiores àqueles determinados para todos os dois tipos de PP. As amostras de ABS apresentam um equilíbrio superior de propriedades mecânicas em comparação às amostras de PP.

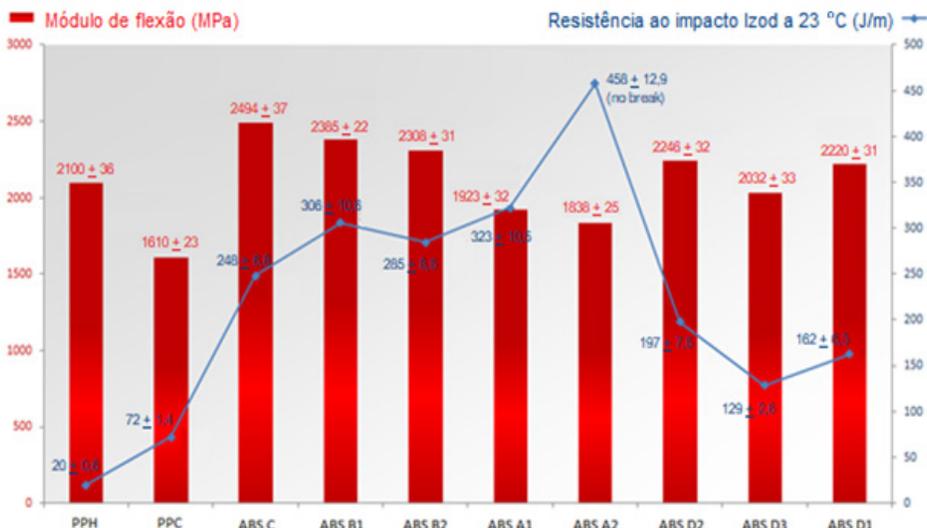


Figura 3 – Módulo de flexão à 23°C das amostras de ABS e PP e respectivas resistência ao impacto Izod à 23°C em J/m. PPH e PPC referem-se a PP homopolímero e copolímero, respectivamente. [10]

É interessante observar que o módulo de flexão observado para o ABS e o PP encontra-se na faixa de 1,8 GPa a 2,5 GPa e de 1,6 GPa a 2,1 GPa, respectivamente. Em geral, as amostras de ABS apresentam maior rigidez que o PP copolímero, podendo chegar a uma diferença superior a 20 % na resistência mecânica em flexão entre estes dois grupos de polímeros.

Por outro lado, os resultados de resistência ao impacto Izod aprofundaram as diferenças entre os dois grupos, observando-se diferenças grandes, faixa de 20 J/m a 72 J/m para os PPs e 129 J/m a 458 J/m para as amostras de ABS. Esses resultados mostram claramente a superioridade do ABS quanto à resistência ao impacto.

O mecanismo de falha mecânica em plásticos é explicado pelo desenvolvimento e propagação de trinca e pela deformação plástica resultante do efeito do cisalhamento dentro da matriz sob carga. No entanto, em taxas elevadas de deformação e de tensões como ocorre em testes de impacto, a propagação da falha ocorre pelo mecanismo de fissura e fibrilação próximas da região das trincas, enquanto que em taxas de deformação mais baixas, característica dos ensaios de tração, bem como de flexão, a ruptura ocorre como consequência do escoamento por cisalhamento [4,5]. No primeiro caso, o mecanismo de tenacificação e a capacidade de dissipação de energia de curto alcance é dominante, em contraste com o segundo caso, no qual ocorre resposta à tensão pelo escoamento coordenado de trechos das cadeias poliméricas, o que também é incrementado em matrizes poliméricas tenacificadas.

A presença de uma fase de borracha na matriz vítrea polimérica permite a

dissipação de energia mecânica frequentemente por cavitação de partículas de borracha, em condições de elevadas solicitações mecânicas. No entanto, as amostras ABS D1, ABS D2 e ABS D3 apresentam partículas de PB com muitas inclusões de SAN. Essas inclusões desarranjam a cavitação das partículas de PB para dissipação de energia [6], de modo que a matriz estará sujeita a tensões superiores à crítica que leva à formação de trincas. Assim, ABS oriundo da polimerização em massa é mais propenso ao desenvolvimento de fissuras na matriz como principal mecanismo de resistência, enquanto nos ABS preparados por polimerização em emulsão, a cavitação das partículas de borracha aparece antes da deformação plástica da matriz [6-8]. Nesta condição, ocorre dissipação de energia pelo cisalhamento dos segmentos de cadeia localizados na interfase partícula-matriz bem como pela fratura das partículas de PB por cavitação, que prevalecem antes da deformação plástica da matriz SAN.

Aparentemente, as amostras ABS A1, ABS B1, ABS B2 e ABS C apresentaram resistências ao impacto Izod semelhantes. No entanto, uma análise minuciosa pelo teste de Tukey (Tabela 2) mostra que há diferenças significativas entre a resistência ao impacto entre todas as amostras. Na Tabela 2, os sinais = e ≠ significam que as propriedades são estatisticamente iguais e diferentes, respectivamente, com nível de confiança de 95 %. O teste Tukey é uma ferramenta estatística que possibilita realizar comparações diretas para identificar se há diferenças entre as propriedades entre amostras ou entre grupos de amostras com uma mesma característica (e.g., técnica de polimerização), através de um método de interação entre pares.

Interação (polímero - polímero)	Módulo de flexão	Resistência ao impacto Izod	HDT	Spiral flow	MFR
ABS/Emulsão – ABS/Emulsão					
ABS A2 - ABS A1	≠	≠	=	≠	≠
ABS B2 - ABS A1	≠	≠	≠	=	≠
ABS/Massa – ABS/Emulsão					
ABS D2 - ABS A1	≠	≠	≠	≠	=
ABS D1 - ABS B1	≠	≠	≠	=	≠
ABS/Massa – ABS/Massa					
ABS D1 - ABS D2	=	≠	≠	≠	≠

*As demais amostras de ABS e PP (não descritas nesta tabela) apresentam todas as propriedades significativamente diferentes.

Tabela 2: Lista de polímeros que apresenta pelo menos uma propriedade estatisticamente igual, segundo teste de Tukey.

As diferenças entre as resistências ao impacto entre os tipos de ABS (Fig. 3 e Tab. 2) são justificadas pelas suas diferentes morfologias identificadas por microscopia AFM

(Figura 2). ABS A1 e ABS A2 apresentaram partículas pequenas e distribuição de tamanho de partícula mais estreita e maior fração de PB em comparação com ABS B1, ABS B2 e ABS C. O desempenho do ABS A2 em comparação com o ABS A1 pode ser explicado pela fração relativa de PB, uma vez que a cor mais escura nessas micrografias AFM se refere à presença de PB, embora o tamanho e a quantidade das partículas nas imagens pareçam ser similares [9].

Na Figura 4 são mostradas as temperaturas de deflexão térmica (HDT) das amostras. Os vários tipos de ABS apresentam resultados bastante semelhantes e superam os resultados das amostras de PP [10]. O desempenho em HDT resulta de uma combinação de rigidez e resistência térmica (Tab. 2). Ambas as características, módulo de flexão e HDT, no ABS são incrementadas com a concentração relativa da fase SAN, entretanto em sistemas multifásicos a rigidez varia com a morfologia presente, embora seja proporcional ao módulo elástico.

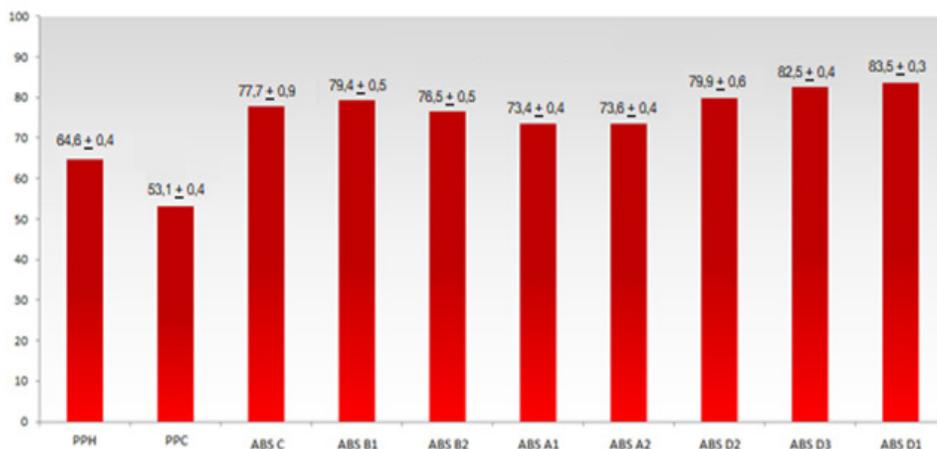


Figura 4 – Resultados de HDT a 1,82 MPa expressado em °C. PPH e PPC referem-se a PP homopolímero e copolímero, respectivamente. [10]

Nos testes no estado fundido, o desempenho das amostras para a moldagem por injeção foi avaliado usando o teste de fluxo em espiral (Figura 5), no qual é medido a facilidade com que o material fundido preenche um molde padronizado contendo uma cavidade em espiral. A medição da taxa de fluidez do fundido (MFR) foi feita de acordo com o método ASTM D 1238 (Tabela 1 e Figura 5). Os valores de MFR observados para PP variaram entre 0,92 e 26,1 g/10min, enquanto para ABS foram de 0,10 a 21,2 g/10min, ambos tipos de polímeros cobrindo ampla faixa de MFR ou viscosidade. Por outro lado, quando ensaiadas em teste de fluxo em espiral, as amostras de PP apresentaram valores elevados e um intervalo relativo pequeno de 36,9 a 50,1 cm, enquanto para ABS, variaram

de 18,8 a 33,1 cm, valores significativamente inferiores àqueles do PP e num intervalo relativo maior; ou seja, aparentemente, sob taxas de cisalhamento elevadas praticadas no teste, as amostras de ABS apresentam afinamento por cisalhamento limitado e o polímero fundido apresenta fluxo em injeção comparativamente baixo em relação ao PP. Pode-se verificar que as amostras de ABS, apesar de apresentarem um equilíbrio superior nas propriedades mecânicas e térmicas em comparação com as amostras de PP, as amostras de PP claramente apresentam uma processabilidade melhor que o ABS na moldagem por injeção, de modo que mesmo o PP com MFR de 0,92 g/10min apresenta fluxo em espiral maior que as amostras ABS B1, ABS B2 e ABS A1, cujos MFR são um pouco maiores, 1,12; 2,29; e 6,26 g/10min, respectivamente. Igualmente, as amostras PPH e ABS C apresentaram MFR similares, 23,1 e 21,2 g/10min, respectivamente, entretanto os valores de fluxo em espiral foram bastante distintos, 47,9 e 29,2 cm, respectivamente para estas amostras.

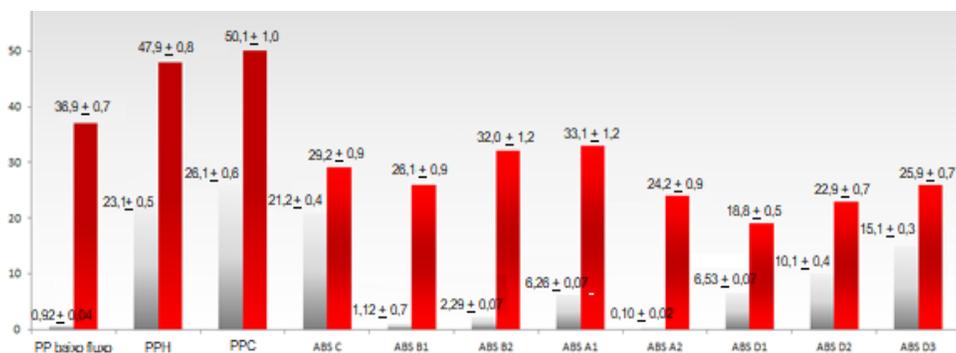


Figura 5 – Resultados em cm de preenchimento da cavidade em espiral na injeção à 250 °C (*spiral flow*) (em vermelho) e de MFR (230 °C e 2,16 kg) em g/10min (em cinza) para as amostras de PP e ABS. PP baixo fluxo, PPH e PPC referem-se a PP homopolímero de baixo MFR, homopolímero e copolímero, respectivamente. [10]

Os resultados de MFR e de fluxo na injeção mostram que, nas amostras de ABS, o comportamento da viscosidade é guiado pela matriz SAN e também pela morfologia da fase dispersa e o seu comportamento complexo sob fluxo de cisalhamento. Observa-se que os tipos de ABS se comportaram de forma bastante complexa a ponto de não indicar dois grupos distintos conforme a tecnologia empregada na sua preparação: polimerização em massa, contendo grandes partículas de PB com inclusões de SAN; e polimerização em emulsão apresentando partículas de PB menores e mais uniformes. No entanto, o teste de Tukey (Tabela 3) indica que, além de haver diferença significativa entre as propriedades mecânicas, temperaturas de deflexão térmica e fluidez do fundido entre estes dois grupos de ABS, os polipropilenos homopolímero e copolímero apresentam comportamento mecânico

e reológico do fundido significativamente diferentes que se deve as diferenças na estrutura química que alteram o comportamento reológico destas poliolefinas.

Interação (polímero/polimerização)	Módulo de flexão	Resistência ao impacto Izod	HDT	<i>Spiral flow</i>	MFR
ABS/Massa – ABS/Emulsão	≠	≠	≠	≠	≠
PPH – ABS/Emulsão	≠	≠	≠	≠	≠
PPH – ABS/Massa	≠	≠	≠	≠	≠
PPC – ABS/Emulsão	≠	≠	≠	≠	≠
PPC – ABS/Massa	≠	≠	≠	≠	≠
PPC – PPH	≠	≠	≠	≠	≠

Tabela 3: Teste de Tukey para as propriedades dos polímeros (por técnica ou tipo de polimerização).

Devido à morfologia complexa do copolímero ABS, observa-se que altas taxas e tensões de cisalhamento sobre o fundido induzem deformações elásticas e plásticas da microestrutura formada pelas partículas de PB, e redução, concomitante, da tensão de cisalhamento sobre a massa fundida como um todo, ainda que nas condições do ensaio as amostras de ABS se comportem como fluidos não-newtonianos típicos. Ou seja, um aumento acentuado na tensão de cisalhamento não tem efeito apenas sobre a viscosidade do fundido, ao contrário do que geralmente é verificado em polímeros com apenas uma fase homogênea como o PP.

4 | CONCLUSÕES

Oito amostras distintas de ABS e três amostras de PP foram avaliadas neste estudo. Com a caracterização da morfologia por AFM, foi possível diferenciar as amostras de ABS em termos de processos de polimerização, em massa e em emulsão, pois apresentam diferenças em tamanhos de partículas dispersas, bem como seu aspecto microestrutural. O teste de Tukey indica que há diferença significativas nas propriedades mecânicas, térmicas e fluxo do fundido, que permitem distinguir os diferentes tipos de ABS. As propriedades das amostras sólidas de ABS comparadas àquelas do PP, são evidentemente melhores, indicando potencial de desempenhos superiores em serviço. Quanto à moldabilidade por injeção, em contrapartida, o ABS mostrou-se pior, explicado em parte pela sua morfologia complexa, em que a massa fundida sob alta tensão de cisalhamento, sofrerá rearranjos das partículas dispersas de PB e, conseqüentemente, a viscosidade não apresenta grande mudança devido a afinamento por cisalhamento.

REFERÊNCIAS

- [1] G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, New York, USA **2004**.
- [2] N. Zhang, X. X. Bao, Z. Y. Tan, S. L. Sun, C. Zhou, H. D. Yang, H. X. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 1237.
- [3] V. E. Dreval', G. B. Vasil'ev, E. K. Borisenkova, V. G. Kulichikhin, *Polym. Sci. Ser. A* **2006**, *48*, 338.
- [4] C. R. Bernal, P. M. Frontini, M. Sforza, M. A. Bibbó, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *58*, 1.
- [5] Z. Yu, Y. Li, Y. Wang, L. Yang, Y. Liu, Y. Li, Z. Li, Z. Zhao, *Polym. Eng. Sci.* **2010**, *50*, 961.
- [6] G. F. Giacconi, L. Castellani, C. Maestrini, T. Ricco, *Polymer* **1998**, *39*, 6315.
- [7] L. Castellani, R. Frassine, A. Pavan, M. Rink, *Polymer* **1996**, *37*, 1329.
- [8] J. B. Seo, S. S. Kim, C. H. Han (LG Chem. Ltd.), *U.S. Patent 7,132,474 B2*, **2006**.
- [9] G. Krämer, M. Griepentrog, E. Bonaccorso, B. Cappella, *Eur. Polym. J.* **2014**, *55*, 123.
- [10] R. M. Sakahara, W. S. Hui; L. Henriques, Avaliação comparativa de algumas resinas de ABS tendo como referência o polipropileno, 15° CBPol - Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves – RS – Brasil

UMA SÍNTESE DOS AVANÇOS EM MATERIAIS COMPÓSITOS DE POLIURETANO NA REMOÇÃO DE ÓLEO DA ÁGUA

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 05/01/2021

Karen de França Gonçalves

Instituto Militar de Engenharia (IME)
Rio de Janeiro, RJ, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/8718262123188272>

Luiz Fernando do Nascimento Vieira

Marinha do Brasil
Rio de Janeiro, RJ, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/3267057221504460>

Ricardo Pondé Weber

Instituto Militar de Engenharia (IME)
Rio de Janeiro, RJ, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/4148488718320073>

Sergio Neves Monteiro

Instituto Militar de Engenharia (IME)
Rio de Janeiro, RJ, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/296218332241202>

RESUMO: O derramamento de resíduos oleosos na água é um problema ambiental recorrente em todo o mundo e possui impactos catastróficos para os ecossistemas marinhos. Este artigo enseja revisar os principais avanços em materiais compósitos de poliuretano para remoção de óleo da água. Para este fim, procedeu-se uma pesquisa exploratória com abordagem qualitativa. Os avanços foram identificados a partir de uma revisão da literatura sobre o tema. Como resultado, os parâmetros de adsorção e ângulo de contato com a água para

27 trabalhos foram sumarizados em uma tabela, bem como os principais pontos na criação de espumas adsorventes foram discutidos. Este trabalho é relevante no sentido de consolidar trabalhos dispersos evidenciando os resultados alcançados por diversas pesquisas, servindo de ponto de partida para novos estudos.

PALAVRAS-CHAVE: Esponjas de Poliuretano, Remoção de Óleo da Água, Materiais Compósitos.

A REVIEW OF ADVANCES IN COMPOSITE POLYURETHANE MATERIALS IN OIL-WATER SEPARATION

ABSTRACT: Oil spill is a frequently environmental problem and It has catastrophic impacts on marine ecosystems. This article aims to review the main advances in polyurethane composite materials in oil-water separation. So, an exploratory research with a qualitative approach was carried out. The advances were identified from a literature review. As a result, the parameters of adsorption and contact angle with water for 27 works were summarized in a table, as well as the main points in the creation of adsorbent foams were discussed. This work is relevant in the sense of consolidating dispersed works showing the results achieved by several researches, serving as a starting point for new studies.

KEYWORDS: Polyurethane sponge, Oil-water separation, Composite materials.

1 | INTRODUÇÃO

O derramamento de resíduos oleosos na água é um problema ambiental recorrente em

todo o mundo e possui impactos catastróficos para os ecossistemas marinhos (Anju & Renuka, 2020; Min *et al.*, 2019; Ge, 2016; Shanhu *et al.*, 2015; Jamsaz *et al.*, 2020; Yuying *et al.*, 2020; Lei *et al.*, 2017; Ge *et al.*, 2015; Fenner *et al.*, 2018).

Considerando apenas os derramamentos de óleo de navios tanque. Nas últimas 5 décadas, aproximadamente 5.86 milhões de toneladas de óleo em todo mundo foram perdidos como resultado de acidentes (ITOF, 2020). Em 2019, a contaminação de aproximadamente 3000 km da costa nordeste do Brasil e em 2018 o vazamento de 113.000 toneladas do navio tanque Sanchi (ITOF, 2020) reforçam a atualidade do tema e a necessidade do desenvolvimento e pesquisa que minimizem os impactos.

Uma diversidade de tecnologias, incluindo métodos físicos, químicos e biológicos foram desenvolvidos para o tratamento de água contaminada. Contudo, muito desses métodos como a queima controlada, o uso de dispersantes químicos e solidificantes, além da alta perda e operação não portátil, ocasionam poluição secundária e problemas ecológicos adicionais (Shanhu *et al.*, 2015; Jamsaz *et al.*, 2020; Yuying *et al.*, 2020).

O advento de novos materiais tem possibilitado o surgimento de métodos mais eficientes para separação do óleo e da água com alta eficiência e reduzida poluição. Entre esses materiais a esponja de PU se destaca como um polímero poroso, com reduzido peso e baixo custo para produção em escala o que confere suas aplicações promissoras para sorção, filtração e separação (Shanhu *et al.*, 2015; Jamsaz *et al.*, 2020; Yuying *et al.*, 2020). Contudo, a sua natureza hidrofílica impõe um baixo desempenho para a separação óleo-água. Desta forma, uma série de pesquisas com intuito de aprimorar as propriedades do PU para esta finalidade foram realizadas.

Assim, existem muitos trabalhos sobre a modificação da superfície da esponja de PU para melhorar seu desempenho de adsorção. Contudo, esses relatórios são dispersos, o que não conduz a uma compreensão abrangente das informações relacionadas sobre os resultados alcançados (Min *et al.*, 2019).

Nesse sentido, o objetivo geral desta pesquisa é apresentar uma revisão dos atuais avanços proporcionados pela adição de materiais ao PU para uso na separação de óleo-água.

Sendo assim, este estudo definiu o seguinte problema de pesquisa: quais resultados foram alcançados na criação de materiais compósitos de PU para separação óleo-água?

Com intuito de responder esta pergunta, uma detalhada revisão da bibliografia disponível foi procedida. A pesquisa em lide se justifica por evidenciar os avanços no campo da ciência dos materiais para solução de problemas da humanidade. Tornando-se relevante por resumir e consolidar trabalhos científicos que podem servir de insumo e inspiração para novos achados.

2 | REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Uso do PU como adsorvente na separação óleo-água

Diversas técnicas e materiais podem ser utilizados na separação do óleo da água na remediação de acidentes o que inclui métodos físicos, químicos e biológicos. Dentre estes métodos o uso de adsorventes se destaca por remover manchas de óleo sem efeitos colaterais para o ambiente, baixo custo e boa reciclabilidade (Min et al., 2019; Yuying et al., 2020; Tao *et al.*, 2019).

Um material adsorvente ideal para a separação óleo-água deve possuir excelente repelência à água, desempenho superior de adsorção, excelente reutilização e baixo custo. No entanto, muitos materiais adsorventes convencionais, como fibras vegetais, lã, argila organofílica modificada, grafite esfoliada e materiais à base de celulose possuem diversas desvantagens, incluindo baixa eficiência na adsorção de óleo, baixa reciclagem e alto custo. Desta forma, é necessário explorar adsorventes que superem estas desvantagens (Min et al., 2019).

Recentemente, o PU atraiu grande atenção para a separação óleo-água, devido ao seu baixo custo, boa flexibilidade e estrutura tridimensional. Infelizmente, a esponja de PU é uma substância naturalmente hidrofílica, com alta molhabilidade, em razão dos seus grupos carboxil e amino, tendo, assim, um pequeno ângulo de contato com a água (Min et al., 2019).

Portanto, estudos recentes têm focado na modificação superficial da esponja de PU, visando alterar a característica hidrofílica inerente para hidrofóbica. Essa modificação concederia a esponja alta capacidade de adsorção de óleo e boa repelência à água, tornando-a eficaz na remoção de derramamento de óleo. Com este intuito, vários materiais foram estudados para aprimorar as esponjas comerciais, incluindo silano (Shuai *et al.*, 2016), sílica (Huiwen et al., 2018; Xiaotan et al., 2017), óxido de ferro (Zeng-Tian, 2018; Wu *et al.*, 2015; Can *et al.*, 2015), Paligorsquite (Li *et al.*, 2016), grafeno (Anju & Renuka, 2020; Rahmani *et al.*, 2017) entre outros.

2.2 Conceitos fundamentais na avaliação de adsorventes

O escopo desta pesquisa visa apresentar os progressos alcançados na modificação de esponjas de PU com o propósito de separação óleo-água. Para atingir tal fim, dois conceitos são fundamentais na definição de adsorventes eficientes: a hidrofobicidade, medida pelo ângulo de contato da água (WCA); e adsorção (g/g).

A molhabilidade de uma superfície é estudada há muito tempo, podendo ser avaliada pelo desempenho estático e dinâmico de uma gota de líquido em uma superfície (Sethi et al., 2019). O umedecimento da superfície ocorre quando as gotas de água se espalham na superfície e o espalhamento é, geralmente, devido à presença de moléculas de alta energia

na superfície, que tem uma alta afinidade com a água e pela rugosidade da superfície (Yuying *et al.*, 2020; Sethi *et al.*, 2019).

Em 1805, Young (1805) propôs a primeira equação fundamental que quantificou a molhabilidade de uma superfície, a partir do ângulo de contato estático (Sethi *et al.*, 2019). O ângulo de contato (CA) e por extensão o ângulo de contato com a água (WCA), refere-se ao ângulo θ entre a tangente da interface gás-líquido (γ_{lv}) e o limite sólido-líquido (γ_{sl}) na linha de contato trifásica gasosa, líquida e sólida (Figura 1 (a)) (Yuying *et al.*, 2020).

O CA do líquido na superfície do material sólido é um parâmetro vital para quantificar a molhabilidade do líquido na superfície do material. O ângulo de contato estático da água em uma superfície é determinado pela equação de Young (Eq. 1) na gota repousada na superfície, conforme mostrado na Fig. 1(a).

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \cos \theta = 0 \quad (1)$$

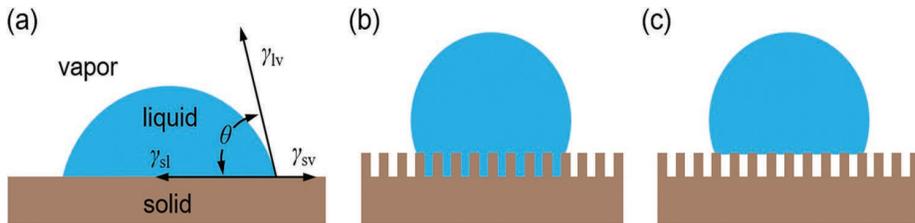


Figura 1- Ilustração esquemática dos comportamentos típicos de molhabilidade de uma gota em uma superfície sólida com e sem rugosidade. (a) modelo de Young, (b) modelo de Wenzel e (c) modelo de Cassie (Yuying *et al.*, 2020).

Logo, o ângulo de contato é usado para indicar o grau em que o líquido se espalha sobre as superfícies de materiais sólidos. Por definição, se o WCA for menor que 90° ($\theta < 90^\circ$), trata-se de uma superfície hidrofílica. Em outras palavras, para os líquidos é relativamente fácil de molhar o sólido. Portanto, quanto menor o WCA, maior a molhabilidade (Yuying *et al.*, 2020; Kumar & Nanda, 2019).

Por outro lado, se o WCA for maior que 90° ($\theta > 90^\circ$), esta superfície sólida é hidrofóbica e, portanto, não é fácil de molhar. Desta forma, ao se tratar de um adsorvente para separação óleo-água, espera-se que a esponja ideal tenha o maior ângulo de contato possível com água e o menor possível com o óleo, sendo assim hidrofóbica e oleofílica (Yuying *et al.*, 2020; Kumar & Nanda, 2019).

Em particular, se uma superfície possui WCA menor que 10° ($\theta < 10^\circ$) ela é considerada superhidrofílica, em contraste, quando o WCA é maior ou igual a 150° ($\theta \geq 150^\circ$) em que é chamada de superhidrofóbica (Yuying *et al.*, 2020; Kumar & Nanda, 2019).

Uma superfície ideal perfeitamente lisa não existe (Yuying *et al.*, 2020), portanto, além do modelo de Young, dois outros são importantes, pois abordam sobre a rugosidade

e porosidade da superfície que afeta o comportamento da gotícula, são eles o estado de umedecimento uniforme (Yuying *et al.*, 2020) ou estado de Wenzel (Wenzel, 1936) e o estado de umedecimento composto heterogêneo ou estado de Cassie-Baxter (Cassie & Baxter, 1944), representados na figura 1 (b) e (c) respectivamente.

O estado de Wenzel define que a superfície molhada com rugosidade é uma superfície homogênea sem bolsas de ar entre as ranhuras, como mostrado na Fig. 1 (b). Quando uma gota é colocada na superfície, parte dela penetra nas ranhuras o que, posteriormente, reduz o ângulo de contato estático e aumenta o ângulo de deslizamento que representa o ângulo de inclinação do sólido (Yuying *et al.*, 2020; Sethi *et al.*, 2019). O aumento do ângulo de deslizamento deve-se ao travamento da gota entre as ranhuras que é chamado de fixação (Sethi *et al.*, 2019). Wenzel (1936) propôs, então, a Eq. 2.

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad (2)$$

Onde θ_w é o ângulo de contato aparente que corresponde ao estado de equilíbrio estável, r é o fator de rugosidade e θ é o ângulo de contato de Young (Sethi *et al.*, 2019). O fator de rugosidade é definido como a razão entre a área verdadeira e a área aparente da superfície sólida (Ge, 2016; Yuying *et al.*, 2020; Sethi *et al.*, 2019). O valor do fator de rugosidade é sempre maior que 1 para superfícies rugosas (Ge, 2016; Yuying *et al.*, 2020; Sethi *et al.*, 2019). De acordo com Wenzel (Wenzel, 1936), a rugosidade da superfície aumenta a magnitude das propriedades de umedecimento do sólido. Se um sólido tem uma superfície hidrofílica, então ela será mais hidrofílica caso a rugosidade aumente. Por outro lado, se uma superfície lisa é hidrofóbica ela terá essa propriedade aumentada com o aumento da rugosidade.

O último modelo a ser discutido foi proposto por Cassie e Baxter (Cassie & Baxter, 1944). Ele expande o conceito de superfícies rugosas (ásperas) de Wenzel para superfícies porosas, (Cassie & Baxter, 1944) definindo que a superfície rugosa é de natureza heterogênea, com bolsas de ar presentes entre as ranhuras da rugosidade. Desta forma, a gota permanece na superfície e não penetra através dela, como mostra a Fig. 1 (c) (Ge, 2016; Yuying *et al.*, 2020; Sethi *et al.*, 2019).

Neste modelo, o ângulo de deslizamento ou histerese do ângulo de contato é baixo em comparação com o Modelo Wenzel. A equação de Cassie-Baxter é dada pela Eq. 3. Nesta equação θ_{CB} é o ângulo de contato de Cassie-Baxter, f_1 e f_2 são a fração superficial da fase 1 e fase 2, e θ_1 e θ_2 são o ângulo de contato avançado e recuado.

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (3)$$

Segundo Cassie-Baxter (Ge *et al.*, 2016; Yuying *et al.*, 2020; Sethi *et al.*, 2019), quando a superfície é rugosa, mas não porosa, o f_2 é igual zero e a Eq. (3) é reduzida à equação de Wenzel (Eq. 2) com o ângulo de contato aparente de uma superfície rugosa e com o fator de rugosidade f_1 . Por fim, a transição do estado de Cassie-Baxter para o

estado de Wenzel pode ocorrer aplicando pressão na gota, variando o tamanho da gota e o impacto da gota ou por vibração (Sethi et al., 2019).

Então, a molhabilidade de superfícies sólidas é determinada pela composição química e pela estrutura topográfica das superfícies. De acordo com os conceitos acima, bons materiais absorventes de óleo devem ter uma superfície composta de materiais de baixa energia superficial e possuírem uma superfície rugosa (Ge et al., 2016).

O outro conceito fundamental na verificação da eficiência de adsorventes é a adsorção. A adsorção ocorre sempre que uma superfície sólida é exposta a um gás ou líquido: é definida como o enriquecimento do material ou o aumento da densidade do fluido nas proximidades de uma interface. Sob certas condições, há um aumento apreciável na concentração de um componente em particular e o efeito geral é então dependente da extensão da área interfacial (Rouquerol et al., 2014; Keller & Staudt, 2005). Por esse motivo, todos os adsorventes industriais têm grandes áreas de superfície específicas (geralmente muito acima de $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e, portanto, são altamente porosos ou compostos de partículas muito finas (Rouquerol et al., 2014).

Cabe destacar que muitas vezes na literatura também é encontrado o termo sorção que significa o efeito simultâneo da adsorção e absorção que é a entrada do fluido nos poros do sólido (Rouquerol et al., 2014).

A adsorção é provocada pelas interações entre o sólido e as moléculas na fase fluida. Dois tipos de forças estão envolvidos, que dão origem à adsorção física (fisicosorção) ou quimiosorção. A adsorção ocorre devido ao efeito dos vários tipos de ligações entre o par adsorbato-adsorvente: interações van der Waals, ligação covalente, ácido-base, ligação de hidrogênio, entre outros. A força da ligação é extremamente importante, porque se as interações são razoavelmente fracas, pequenas quantidades de adsorvido são adsorvidas; se as interações forem fortes, será difícil conseguir a regeneração do adsorvente e, portanto, o seu reuso. (Keller & Staudt, 2005; Camacho, 2004).

Um dos objetivos principais de uma experiência de adsorção é a determinação de uma Isoterma de Adsorção, ou seja, a determinação das quantidades adsorvidas em função da pressão, (ou pressão relativa) a temperatura constante. As técnicas principais para a obtenção de uma isotérmica de adsorção são: volumetria de adsorção, gravimetria de adsorção e técnicas de fluxo.

Em geral, a técnica utilizada nas pesquisas com melhoramento da superfície do PU foi a gravimetria de adsorção e os resultados foram relatados em termos de gramas de óleo adsorvido por grama de peso adsorvente (g/g). A gravimetria trata-se de um método simples e acurado de medição o qual é calculado a partir da diferença de peso do adsorvente apurado pelo uso de uma balança (Keller & Staudt, 2005).

Neste caso, a adsorção (Q) é, portanto, a diferença entre o peso após (W_1) e antes (W_0) do contato com o óleo, como representado na equação 4:

$$Q = (W_t - W_0) / W_0 \quad (4)$$

2.3 Métodos de preparo e caracterização de esponjas superhidrofóbicas

Considerando o exposto anteriormente, existem duas abordagens principais para criar superfícies superhidrofóbicas: a primeira alterando a superfície, criando estruturas micro/nano-hierárquicas em substratos hidrofóbicos e a segunda modificando quimicamente uma superfície estruturada hierárquica com um material de baixa energia superficial, como ácido graxo, polímeros, hidrocarbonetos e fluorcarbonetos. Para tal, vários métodos de síntese dessas superfícies são relatados na literatura, como deposição eletroquímica, separação de fases, emulsão, eletrofiação, imersão, deposição por vapor químico (CVD), reação química in situ, litografia e outros (Kumar & Nanda, 2019).

A caracterização dos resultados obtidos na criação de superfícies hidrofóbicas pode ser feita por Microscopia eletrônica de varredura (SEM), Força atômica microscópica (AFM), Interferometria de luz branca (WLI) entre outros. Um dos métodos comumente empregados é método da gota sésil, neste método o CA é medido por um goniômetro em uma lente. Após uma gota ser desprendida em uma superfície por uma seringa localizada no topo da amostra uma câmera embutida de alta resolução captura a imagem da amostra de cima ou de lado. A imagem pode ser submetida a análise usando um software de análise de imagem (Jayadev *et al.*, 2019).

Já a adsorção também pode ser caracterizada por vários métodos visto que existem várias propriedades adsorventes, como densidade, área superficial, tamanho médio dos poros, distribuição do tamanho dos poros, forma e volume dos poros, entre outras, determinadas a partir de técnicas específicas como Porosimetria de Mercúrio, Análise Termogravimétrica (TGA) e Adsorção de nitrogênio em 77K (Keller & Staudt, 2005; Camacho, 2004).

Por fim, neste contexto, também se destaca a existência de normas padronizadas para medição da adsorção como a ASTM F726.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dados os conceitos fundamentais, parte-se para análise dos estudos. A Tabela 1 relaciona o resultado das pesquisas apresentando o método de revestimento das esponjas de PU, bem como os resultados alcançados em termos de adsorção e WCA.

Esponja	Método	Adsorption (g/g)	WCA	Ref
GPUF	Dip coating	90–316	151°	1
FAS-17/Fe3O4-PU sponge	Dip coating/ polymerization	10–35	153.7 ± 2.7°	2
Actyflon-G502/Fe3O4-PU sponge	Dip coating	25–87	153°	3
SiO2-PFW-PU sponge	Dip coating	22–75	156°	4
SiO2/GO-PU sponge	Dip coating	80–180	145°	5
Fe3O4-PU sponge	Dip coating	39.3–46.3	154.7°	6
Al2O3/PUF	thermal treatment	37.0	144°	7
PU- PDA-HMDS	Polymerization/dip coating	21-53	153°	8
RGO@PU sponge	Dip coating/thermal treatment	4.2–37.6	153°	9
TMOS-f-rGONR@PU	Dip coating	30-68	153±2.0°	10
F-MoS2-PU	in situ chemical reaction	25-90	> 150°	11
SiO2-PDA-PU sponge	Polymerization/dip coating	18.3–46.8	154°	12
NMP/graphene PU sponge	Polymerization	40–80	151.8 ± 0.5°	13
PU@Fe3O4@SiO2@FP Sponges	CVD	13.26–44.50	157°	14
GO/PU sponge	Dip coating	25–95	153°	15
Silaned graphene PU sponge	Thermal treatment	25–44	> 160°	16
NDs-PU sponge	Dip coating	15–60	160°	17
Attapulgitte coated PU sponge	Dip coating	17–45	160°	18
SiO2-PU sponge	Dip coating	33.9–55.8	> 150°	19
Functionalized GO-PU sponge	Dip coating	16–35	152±1°	20
CNWs/GN/PU sponge	Dip coating	31–46	152°	21
(GSH)-based PU sponges	Dip coating	29.5-90	160.5°	22
Fe3O4-graphene PU sponge	In situ chemical reaction	9–27	158±1°	23
PU-(CF3)2-FeNPs-(CF3)2	Dip coating	35-77	167°	24
Cellulose-PU	-	3.91 – 12.49	89.4°	25
SHP-LDH-containing sponge	Dip coating	31.3-83.3	160.5°	26
PPy-PA PU sponge	CVD	22–62	140°	27

Ref: 1- Anju & Renuka, 2020; 2- Shanhu *et al.*, 2015; 3- Lei *et al.*, 2017; 4- Ge *et al.*, 2015; 5- Xiaomeng *et al.*, 2016; 6- Zeng-Tian *et al.*, 2018; 7- Liying *et al.*, 2018; 8- Chun *et al.*, 2019; 9- Chengbo *et al.*, 2018; 10- Fei *et al.*, 2018; 11- Tianlong *et al.*, 2020; 12- Jintao & Guihong, 2015; 13- Kong *et al.*, 2017; 14- Wu *et al.*, 2015; 15- Rahmani *et al.*, 2017; 16- Shuai *et al.*, 2016; 17- Ning *et al.*, 2017; 18- Li *et al.*, 2016; 19- Li *et al.*, 2015; 20- Huiwen *et al.*, 2018; 21- Xiaotan *et al.*, 2017; 22- Lin *et al.*, 2017; 23- Can *et al.*, 2015; 24- Guselnikova *et al.*, 2020; 25- Sittinun *et al.*, 2020; 26- Qingyuan *et al.*, 2019; 27- Khosravi & Azizian, 2015.

Tabela 1- Resultados de esponjas superhidrofóbicas

Os métodos mais comuns para criação de esponjas modificadas são o revestimento por imersão (dip coating); deposição por vapor químico (Chemical vapor deposition); Reação química in situ (In situ chemical reaction).

Na maior parte dos estudos pesquisados o método utilizado para criação das esponjas foi o revestimento por imersão, possivelmente este resultado se relacione com a facilidade do método no qual não é necessária técnica ou equipamento sofisticado. Ademais, o processo economiza tempo e leva apenas algumas horas para obter a esponja hidrofóbica. Nos processos de revestimento por imersão, as esponjas foram imersas em solução que continha materiais modificados por algumas vezes, seguidas de um processo seco e, em seguida, as esponjas hidrofóbicas foram obtidas (Min et al., 2019).

Dentre as pesquisas levantadas a maior adsorção foi obtida com uma esponja de GPUF (Anju & Renuka, 2020) que obteve uma variação de 90 a 316 g/g. A capacidade de adsorção seguiu a ordem: Clorofórmio > Óleo Diesel > Óleo Lubrificante > Óleo de Feijão > Tetrahidrofurano > Sulfóxido de dimetilo > Tolueno > Dimetilformamida > Acetona (Anju & Renuka, 2020).

Segundo Anju e Renuka (2020), o expressivo resultado se deve a combinação da hidrofobicidade das folhas de grafeno, a porosidade e oleofilicidade do PU, bem como a mesoporosidade do óxido de ferro que também contribui com a resposta magnética. Os autores consideram que esses três fatores resultam na considerável eficiência de adsorção.

Por outro lado, cabe destacar que os resultados obtidos destoam significativamente das outras pesquisas, sendo quase o dobro da pesquisa com segunda maior adsorção SiO₂/GO-PU (Xiaomeng *et al.*, 2016) em que as substâncias adsorvidas foram semelhantes. Cabe a observação que as maiores adsorções (quatro primeiras) foram obtidas em compósitos que continham grafeno.

Apesar dos resultados apresentados demonstrarem a adsorção em termos de valores e mesma unidade de medida, a comparabilidade é prejudicada no sentido que diferentes substâncias adsorvidas são testadas nas diferentes pesquisas. Embora os estudos utilizem a equação 4 no cálculo da adsorção, procedimentos diferentes são aplicados. Apenas um trabalho (Rahmani *et al.*, 2017) faz menção a modelos de teste padronizados como os da American Society for Testing and Materials (ASTM), por exemplo o ASTM F726-17- Método de teste padrão para desempenho de adsorção de adsorventes para uso em petróleo bruto e derramamentos relacionados.

Em contrapartida, o WCA das pesquisas mencionadas foi calculado, por meio do método da gota séssil a partir de equipamentos eletrônicos como: Krüss DSA 30 (Chun *et al.*, 2019; Fei *et al.*, 2018); OCA 20 (Kong et al., 2017; Wu *et al.*, 2015; Sittinun *et al.*, 2020); GBX Digidrop (Anju & Renuka, 2020; Ning *et al.*, 2017) e outros. Quase todas as esponjas encontradas nas pesquisas possuíam superhidrofobicidade (WCA > 150°). O maior WCA encontrado na pesquisa foi 167° (Guselnikova *et al.*, 2020), porém destaca-se que não foi feita menção de como este valor foi obtido.

4 | CONCLUSÃO

A poluição da água com resíduos oleosos é um problema relevante para humanidade. Como exposto ao longo da pesquisa, a ciência dos materiais é um campo fértil e com soluções promissoras no que tange a melhoria de adsorventes, principalmente o PU que foi o escopo deste artigo. Pode-se dizer que a pesquisa alcançou o objetivo geral ao revisar e resumir uma parte da literatura.

Neste sentido, os resultados alcançados sugerem a existência de diversos materiais que adicionados ao PU melhoram suas propriedades para separação óleo-água. Apesar de apresentados os resultados de forma consolidada, ressalva-se a comparabilidade dos dados em função de diferenças metodológicas dos trabalhos pesquisados.

Por fim, como proposta de pesquisas futuras, sugere-se expandir o número de pesquisas, avaliar outros materiais adsorventes como a esponja de melamina e reproduzir alguns dos experimentos mais bem sucedidos.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- Anju, M. and Renuka, N.K. (2020), Magnetically actuated graphene coated polyurethane foam as potential sorbent for oils and organics. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1):1752-1762. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.01.012>.
- Min, P.; et al. (2019), Synthesis and application of modified commercial sponges for oil-water separation. *Chemical Engineering Journal*, 373: 213-226. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.013>.
- Ge, J.; et al. (2016), Advanced Sorbents for Oil-Spill Cleanup: Recent Advances and Future Perspectives. *Adv. Mater.*, DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201601812>
- Shanhu, L.; et al. (2015), *RSC Adv.*; 5: 68293-68298. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA12301A>
- Jamsaz, A. and Goharshadi, E. K. (2020), Flame retardant, superhydrophobic, and superoleophilic reduced graphene oxide/orthoaminophenol polyurethane sponge for efficient oil/water separation. *Journal of Molecular Liquids*, 307: 112979. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112979>
- Yuying, D.; et al. (2020), Recent development of super-wettable materials and their applications in oil-water separation. *Journal of Cleaner Production.*; 266: 121624. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121624>.
- Lei, L.; et al. (2017), A facile method to fabricate the superhydrophobic magnetic sponge for oil-water separation. *Materials Letters*, 195: Pages 66-70. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.02.100>.

Ge, B.; et al. (2015) A superhydrophobic monolithic material with tunable wettability for oil and water separation. *Journal of Materials Science*, 50: 2365–2369. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8756-4>

Fenner, B. R.; et al. (2018), Comparative analysis among coating methods of flexible polyurethane foams with graphene oxide, *Journal of Molecular Liquids*, 271: 74-79. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.113>.

ITOF. Oil Tanker Spill Statistics 2019. 2020; Disponível em: https://www.itopf.org/fileadmin/data/Documents/Company_Lit/Oil_Spill_Stats_brochure_2020_for_web.pdf

Xiaomeng, L.; et al. (2016), Constructing polyurethane sponge modified with silica/graphene oxide nanohybrids as a ternary sorbent. *Chemical Engineering Journal*, 284: 478-486. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.002>.

Zeng-Tian, L.; et al. (2018), Effective preparation of magnetic superhydrophobic Fe₃O₄/PU sponge for oil-water separation. *Applied Surface Science*. 427 (parte B): 56-64. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.183>.

Liyang, K.; et al. (2018), Fabrication of hydrophobic and oleophilic polyurethane foam sponge modified with hydrophobic Al₂O₃ for oil/water separation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 58: 369-375. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.050>.

Chun, L.; et al. (2019), Facile fabrication of superhydrophobic polyurethane sponge towards oil-water separation with exceptional flame-retardant performance. *Separation and Purification Technology*. 229: 115801. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115801>.

Chengbo, et al. (2018), Facile one-pot synthesis of superhydrophobic reduced graphene oxide-coated polyurethane sponge at the presence of ethanol for oil-water separation. *Chemical Engineering Journal*. 345: 648-658. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.079>.

Fei, Q.; et al. (2018), Facile synthesis of super-hydrophobic, electrically conductive and mechanically flexible functionalized graphene nanoribbon/polyurethane sponge for efficient oil/water separation at static and dynamic states. *Chemical Engineering Journal*. 334: 2154-2166. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.054>.

Tianlong, Y.; et al. (2020), Functionalized MoS₂/polyurethane sponge: An efficient scavenger for oil in water. *Separation and Purification Technology*. 238: 116420. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116420>.

Jintao, W. and Guihong, G. (Highly recyclable superhydrophobic sponge suitable for the selective sorption of high viscosity oil from water. *Marine Pollution Bulletin*. 2015; 97(1-2): 118-124. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.06.026>.

Kong, Z.; et al. (2017), In situ fastening graphene sheets into a polyurethane sponge for the highly efficient continuous cleanup of oil spills. *Nano Res*. 10: 1756–1766. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1484-8>

Rouquerol, F.; et al. (2014) 1 – Introduction Adsorption by Powders and Porous Solids. 2^o Ed. Academic Press. Second Edition: 1-24. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00001-2>.

Wu, L.; et al. (2015), Magnetic, durable and superhydrophobic polyurethane@Fe₃O₄@SiO₂@fluoropolymer sponges for selective oil absorption and oil/water separation, *ACS Appl. Mater.* 7 (8): 4936–4946. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/am5091353>

Rahmani, Z., et al. (2017), Nanoporous graphene and graphene oxide-coated polyurethane sponge as a highly efficient, superhydrophobic, and reusable oil spill absorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 5 (5): 5025-5032. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.028>.

Shuai, Z.; et al. (2016), One-pot synthesis of robust superhydrophobic, functionalized graphene/polyurethane sponge for effective continuous oil–water separation. *Chemical Engineering Journal.* 302: 155-162. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.051>.

Ning, C.; et al. (2017), Polyurethane sponge functionalized with superhydrophobic nanodiamond particles for efficient oil/water separation. *Chemical Engineering Journal.* 307: 319-325. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.105>.

Li, J.; et al. (2016) Robust superhydrophobic attapulgite coated polyurethane sponge for efficient immiscible oil/water mixture and emulsion separation. *J. Mater. Chem. A* 4: 15546–15553. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6TA07535E>.

Li, J.; et al. (2015), Stable superhydrophobic and super-oleophilic silica coated polyurethane sponges for the continuous capture and removal of oils from the water surface, *New J. Chem.* (39): 9958–9962. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5NJ01565K>.

Huiwen, M.; et al. (2018), Super-hydrophobic and super-lipophilic functionalized graphene oxide/polyurethane sponge applied for oil/water separation. *Chinese Journal of Chemical Engineering.* 26 (5): 957-963. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.09.004>.

Xiaotan, Z.; et al. (2017), Super-hydrophobic graphene coated polyurethane (GN@PU) sponge with great oil-water separation performance. *Applied Surface Science.* 422: 116-124. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.009>.

Lin, Z.; et al. (2017), Thiolated graphene-based superhydrophobic sponges for oil-water separation. *Chemical Engineering Journal.* 316: 736-743. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.030>.

Can, L.; et al. (2015), Versatile fabrication of the magnetic polymer-based graphene foam and applications for oil–water separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 468: 10-16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.12.005>.

Guselnikova, O.; et al. (2020), Magnetic polyurethane sponge for efficient oil adsorption and separation of oil from oil-in-water emulsions. *Separation and Purification Technology.* 240: 116627. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116627>.

Sittinun, A.; et al. (2020), Improving the oil sorption capability of porous polyurethane composites by the incorporation of cellulose fibers extracted from water hyacinth. *Composites Communications.* 20: 100351; DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.04.017>.

Qingyuan, T.; et al. (2019), Superhydrophobic sponge containing silicone oil-modified layered double hydroxide sheets for rapid oil-water separations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 570: 339-346. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.031>.

Khosravi, M. and Azizian, S. (2015), Synthesis of a novel highly oleophilic and highly hydrophobic sponge for rapid oil spill cleanup ACS Appl. Mater. Interfaces 7(45): 25326–25333. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07504>.

Tao, Z.; et al. (2019), Recent progress and future prospects of oil-absorbing materials. Chinese Journal of Chemical Engineering. 2019; 27(6): 1282-1295. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.09.001>.

Sethi, S. K. et al. (2019), CHAPTER 1 - Fundamentals of superhydrophobic surfaces. Editor(s): Sushanta K. Samal, Smita Mohanty, Sanjay Kumar Nayak, “*Superhydrophobic Polymer Coatings*”, Elsevier, 2019; 3-29. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816671-0.00001-1>.

Young, T. (1805), An essay on the cohesion of fluids, Philos. Trans. R. Soc. Lond. 95 65–87, DOI: <https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005>.

Kumar, A. and Nanda, D. (2019), Chapter 3 - Methods and fabrication techniques of superhydrophobic surfaces, Editor(s): Sushanta K. Samal, Smita Mohanty, Sanjay Kumar Nayak, “*Superhydrophobic Polymer Coatings*”, Elsevier, 43-75, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816671-0.00004-7>.

Jayadev, D.; et al. (2019), Chapter 5 - Characterization of superhydrophobic polymer coating, Editor(s): Sushanta K. Samal, Smita Mohanty, Sanjay Kumar Nayak, “*Superhydrophobic Polymer Coatings*”, Elsevier, 2019, 91-121, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816671-0.00006-0>.

Wenzel, R.N. (1926), Resistance of solid surfaces to wetting by water, Ind. Eng. Chem. 28, 988–994.

Cassie, A.B.D. and Baxter, S. (1944), Wettability of porous surface, Trans. Faraday Soc. 40, 546–551.

Keller, J. U. and Staudt, R. (2005), Universität Siegen Germany. “*Gas adsorption equilibria Experimental Methods and Adsorptive Isotherms.*” Boston: Springer Science.

Camacho, B. C. R. (2004), Experimental Gravimetric Adsorption Equilibrium of n-Alkanes and Alkenes, Carbon Dioxide and Nitrogen in MIL-53(Al) and Zeolite 5A. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica. Faculdade de ciências e tecnologia universidade nova Lisboa.

FIBRA DE BAMBU: UMA NOVA ALTERNATIVA PARA COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 08/03/2021

Bárbara Maria Ribeiro Guimarães

Universidade Federal do Piauí
Teresina-Piauí
<http://lattes.cnpq.br/2888861556363247>

Marcelo Barbosa Furtini

Universidade Federal do Piauí
Teresina - Piauí
<http://lattes.cnpq.br/8250382504845592>

Josy Anteveli Osajima

Universidade Federal do Piauí
Teresina-Piauí
<http://lattes.cnpq.br/4805147682740024>

José Benedito Guimarães Junior

Universidade Federal de Lavras
Lavras-Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/5497377793349287>

RESUMO: Com o intuito de minimizar os problemas ambientais, têm-se desenvolvido novos materiais, como compósitos poliméricos utilizando fibras naturais como estruturas de reforço. Tais fibras estão se tornando alternativas atrativas por serem abundantes, de baixo impacto ambiental quando descartadas, biodegradáveis e renováveis. Além de apresentarem facilidade na sua obtenção e no seu manuseio, apresentam também baixa abrasão de equipamentos e moldes. Neste sentido, os compósitos poliméricos com fibras vegetais,

surtem como uma boa alternativa no campo dos materiais para aplicações em engenharia. Quando comparados com outros materiais poliméricos, esses possuem baixa densidade e alta resistência específica, o que os torna adequados para serem utilizados principalmente nas indústrias automotiva, moveleira e de construção civil, dentre outras indústrias. Desta forma, o presente estudo tem como objetivo a caracterização das fibras de bambu, juntamente com a produção e análise das propriedades mecânicas de corpos de prova oriundos de fibras de bambu em mistura com adesivo à base de paraformaldeído e resorcina-formol. Para tanto as fibras de bambu foram secadas em estufa até 3% de umidade. Foram avaliando 3 corpos de prova na porcentagem em massa de: 25% de bambu, 15% de paraformaldeído e 60% de resina resorcina-formol de modo que as formas vazadas, com um volume total de 5mL, fossem completamente preenchidas. Posteriormente esses corpos de prova foram retirados das placas e climatizados por um período de 24 horas para a cura da resina. Foram avaliadas a umidade e a densidade básica das fibras de bambu. Quanto ao polímero, foram avaliadas as propriedades mecânicas de: a) resistência à tração (RT) e b) módulo de elasticidade (MOE). As fibras apresentaram umidade de aproximadamente 45,92% e densidade básica de $0,41 \pm 0,01$ g/cm³. Já os compósitos apresentaram resistência média a tração (RT) de $2,53 \pm 0,75$ MPa e módulo de elasticidade (MOE) de $61,94 \pm 4,73$ MPa.

PALAVRAS-CHAVE: Bambu, resina resorcina, fibras, compósitos.

BAMBOO FIBER: A NEW ALTERNATIVE FOR POLYMERIC COMPOSITES

ABSTRACT: In order to minimize environmental problems, there are developed new materials, such as polymeric composites using natural fibers as reinforcement structures. Such fibers are becoming attractive alternatives because they are abundant, with low environmental impact when discarded, biodegradable and renewable. In addition to being easy to obtain and handle, they also have low abrasion of equipment and molds. In this sense, polymeric composites with vegetable fibers, appear as a good alternative in the field of materials for engineering applications. When compared with other polymeric materials, they have low density and high specific resistance, which makes them suitable for use mainly in the automotive, furniture and civil construction industries, among other industries. In this way, the present study aims to characterize bamboo fibers, together with the production and analysis of the mechanical properties of specimens from bamboo fibers mixed with adhesive based on paraformaldehyde and resorcin-formaldehyde. For that, the bamboo fibers were dried in an oven to 3% humidity. Three specimens were evaluated in the mass percentage of: 25% bamboo, 15% paraformalene and 60% resorcinol-formaldehyde so that the hollow forms, with a total volume of 5mL, were completely filled. Subsequently, these specimens were removed from the plates and air-conditioned for a period of 24 hours to cure the resin. The moisture and basic density of bamboo fibers were evaluated. As for the polymer, the mechanical properties of: a) tensile strength (RT) and b) modulus of elasticity (MOE) were evaluated. The fibers had a moisture content of approximately 45.92% and a basic density of $0.41 \pm 0.01 \text{ g / cm}^3$. The composites had an average tensile strength (RT) of $2.53 \pm 0.75 \text{ MPa}$ and an elastic modulus (MOE) of $61.94 \pm 4.73 \text{ Mpa}$.

KEYWORDS: Bamboo, resorcin resin, fibers, composites.

1 | INTRODUÇÃO

O esgotamento dos recursos fósseis tem levado a humanidade a explorar soluções renováveis, dentre essas soluções os compósitos vêm se destacando (RICHMOND et al., 2021). Os compósitos são materiais compostos por dois ou mais constituintes de diferentes propriedades químicas e físicas. O material obtido possui propriedades diferentes de seu material original. Geralmente são compostos por duas fases: uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase (fase reforço ou dispersa) (CALLISTER; WILLIAM, 2008).

A fase matriz pode ser cerâmica, metálica ou polimérica, sendo responsável por proteger o reforço além de distribuir a carga aplicada ao compósito igualmente, enquanto que a fase reforço é responsável por conferir ao material, propriedades mecânicas como tenacidade e rigidez. A combinação de matrizes poliméricas com materiais de reforços leva à formação de estruturas com propriedades mecânicas superiores às das matrizes poliméricas (OSTWALD, 2010).

Atualmente, a utilização de fibras vegetais como reforço em matrizes poliméricas está em alta, o que pode ser conferido pelo grande número de publicações nos últimos anos (DUNNE et al., 2016; SCHERER; BOM, 2018).

Entretanto, a utilização das fibras naturais como agente de reforço em compósitos ainda possui muitos desafios para tornarem-se amplamente utilizadas como materiais de engenharia. Contudo, devido a sua menor abrasividade quando comparadas às fibras inorgânicas, tradicionalmente utilizadas como reforço de matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas, seu uso possibilita menor desgastes aos equipamentos que estão envolvidos durante o seu processamento (SANCHEZ et al., 2010).

Outras características importantes desse material que o torna uma boa alternativa para a indústria de compósito são sua baixa densidade, facilidade quanto ao seu manuseio, oferta contínua e caráter biodegradável (VERMA; JAIN, 2017). Apresentam também baixo custo, flexibilidade durante o processamento e rigidez específica, características que o torna um material atraente para os fabricantes. (FARUK et al., 2012), além do seu caráter renovável (BODROS; BAILEY, 2007). Ademais, o seu uso permite reciclar uma grande variedade de resíduos ou subprodutos naturais (QUILES-CARRILLO et al., 2021).

Dentre essas fibras, as de bambu vem sendo bastante utilizadas na geração de vários tipos de materiais compósitos tais como: madeira laminada de bambu, OSB (*Orientated Strand Board*) obtido a partir das partículas de bambu, compósitos de plástico e bambu dentre outros (WU et al., 2021; FEBRIANTO et al., 2015; SONG et al., 2015, LOPES et al., 2019; KUMARI et al., 2020).

O bambu é conhecido por ser a planta que mais cresce mundialmente, tendo uma taxa de crescimento que varia de 30 a 100 mm por dia, com rápido crescimento em comparação com plantas lenhosas, atingindo a fase adulta em apenas quatro anos, outra característica dessa espécie é a sua capacidade de absorção de dióxido de carbono maior em comparação a plantas lenhosas (YASIN; HAZA; SUTRISNO, 2018), o que o torna um material promissor para indústria de compósitos (DOS SANTOS; SARON, 2012).

Desta forma, o presente estudo tem como objetivo avaliar o potencial da utilização de fibras de bambu em matriz termofixas a fim de obter um novo produto que possa ser substituto as tradicionais matérias de reforço utilizados pela indústria de compósitos poliméricos.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção da matéria prima

O adesivo utilizado (mistura de resorcina-formol e paraformaldeído) foi da empresa Derquin S.A, do laboratório Experimental de Painéis de Madeira, localizado no Campus da Universidade Federal de Lavras.

Para a confecção dos compósitos foram utilizadas como matéria-prima fibras de bambu. Esse material foi cortado, posteriormente seccionado e seco em posição vertical a fim de evitar o apodrecimento, por um período de 20 dias. Logo após, esse material foi deixado em tanque de aquecimento com água a uma temperatura de 50°C durante 48

horas para a retirada do amido que estava presente em suas estruturas e que causam apodrecimento dos mesmos. Esse aquecimento também facilita o processo de geração de partículas das partículas para posterior confecção dos compósitos.

2.2 Caracterização da matéria prima

Foram caracterizadas as propriedades físicas teor de umidade e densidade básica do bambu.

2.2.1 Determinação do teor de Umidade, densidade básica

Para o cálculo do teor de umidade, a massa úmida das fibras de bambu foi pesada, sendo acondicionadas em estufa a 100°C durante 24 horas para sua secagem. Após isso, a massa seca das fibras foi aferida para que assim fosse possível calcular a umidade de acordo com a equação abaixo.

$$U=(Mu - Ms / MS) X100$$

U = Teor de Umidade (%)

Mu =Massa úmida (g)

Ms = Massa seca em estufa (g).

A densidade básica das fibras de bambu foi determinada de acordo com a metodologia descrita por Vital (1984). Todos os testes foram realizados em triplicata.

2.3 Preparação dos corpos de prova

Para o preparo dos corpos de prova, as fibras de bambu foram secadas durante 30 minutos em estufa à temperatura de 105°C para que toda a água fosse evaporada.

Em um béquer foram adicionados a resina formol e o paraformaldeído e as fibras de bambu secas, utilizando 25% de bambu, 15% de paraformaldeído e 60% de resorcina-formol resina de modo que as formas vazadas, com um volume total de 5mL, fossem completamente preenchidas.

Em seguida, essas formas com a mistura foram prensadas à temperatura ambiente e quando retiradas foram acondicionados em sala de climatização a uma temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $65 \pm 5\%$ até a obtenção de massa constante e para a cura completa do compósito e posterior avaliação das suas propriedades mecânicas. A sequência de produção dos compósitos pode ser visualizada na figura 1.



Figura 1 Etapas de produção dos compósitos.

2.4 Análise das propriedades do compósito

Os procedimentos e parâmetros adotados para a execução dos testes mecânicos, bem como números de corpos de prova e suas respectivas dimensões foram estabelecidos de acordo com a norma NBR 9622. Sendo avaliadas as propriedades mecânicas de resistência a tração e módulo de elasticidade (MOE).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização física das fibras de bambu

Nas tabelas a seguir estão apresentados os resultados médios obtidos de umidade e densidade básica para as fibras de bambu.

Variáveis	Umidade (%)	Densidade básica (g/cm ³)
Média	45,92	0,155
Desvio padrão	2,96	0,01

Tabela 1: Teor de umidade e densidade básica obtidas das fibras de bambu.

A média geral do teor de umidade e da densidade básica das amostras provenientes das fibras de bambu foi de 45,92% e 0,1555 g/cm³ (TABELA 1). Brito et al. (2015) relataram

teor de umidade de 60% e densidade básica de $0,66 \text{ g/cm}^3$ em relação as fibras de bambu.

Enquanto que, Rusch, Ceolin e Hillig (2019) ao avaliarem diferentes espécies de bambu observaram valores de densidade básica variando e $0,451 \text{ g cm}^{-3}$ e $0,780 \text{ g cm}^{-3}$, evidenciando grande variabilidade entre elas. Segundo os mesmos autores, essa variação quanto a densidade básica pode estar relacionada às condições edafoclimáticas como: disponibilidade de nutrientes no solo, variações de temperatura, tipo de clima e condições topográficas locais.

Entretanto, esse valor de densidade é próximo aos valores encontrados para outras fibras lignocelulósicas como sabugo de milho ($0,170 \text{ g/cm}^3$) (Scatolino et al., 2013), pseudocaule de bananeira ($0,100 \text{ g/cm}^3$) (Guimarães et al., 2014), bagaço de cana de açúcar ($0,120 \text{ g/cm}^3$) (Soares et al., 2017).

3.2 Análise das propriedades do compósito

A Figura 2 retrata as curvas típicas do ensaio de tração vs alongamento dos compósitos de fibras naturais de bambu juntamente com a resina resorcina-formol e paraformaldeído.

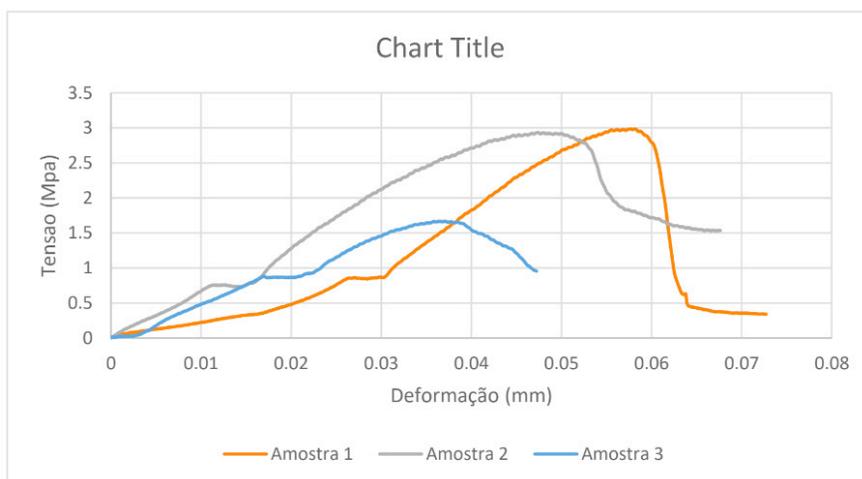


Figura 2 Gráfico de tensão-deformação

Com o gráfico tensão deformação é possível extrair algumas propriedades do material utilizado, tais como: as propriedades mecânicas de limite de resistência a tração (RT) e módulo de elasticidade na tração (MOE) para os compósitos produzidos (Tabela 2).

Variáveis	RT (MPa)	MOE (MPa)
Média	2.527	61.936
Desvio padrão	0.749	4.737

Tabela 2 - Propriedades mecânicas da no ensaio de tração

Os valores de resistência a tração para os compósitos obtidos foram de 2,52 MPa, enquanto o módulo de elasticidade foi de 61,93 MPa (Tabela 2). Pires et al. (2012) avaliando o efeito do tratamento alcalino em fibras de Juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi, observaram valores de resistência a tração aproximado de 42 MPa, 45 MPa e 55MPa e módulo estático de 1800MPa, 1600MPa e 500 MPa para a compósitos com fibras tratadas com NaOH, compósitos com fibras sem tratamento e compósitos puro.

Ao passo que, Wearn, Montagna e Passador (2020) observaram em relação a resistência a tração e módulo de elasticidade valores variando de 7,10 a 9,42 MPa e 72,86 a 176,55 MPa em compósitos poliméricos de LDPE (polietileno de baixa densidade) reforçados com diferentes teores de fibra de coco (5 e 10% m/m).

De forma geral, os valores obtidos para os testes mecânicos de resistência a tração (RT) e módulo de elasticidade (MOE) apresentaram-se inferiores aos valores encontrados em literatura para compósitos poliméricos em que foram utilizadas fibras vegetais como reforço em sua constituição. Tal fato pode ser atribuído à incompatibilidade entre o Bambu e a matriz polimérica (baixa adesão bambu/matriz).

Segundo Fávoro et al. (2010), essa baixa resistência à tração pode ser explicada pelo efeito da tensão da região limite matriz/fibra concentrar-se em torno da partícula de reforço, o que promove descolamento nessa região. Uma alternativa para obter melhores resultados quanto a essa propriedade seria a utilização de agentes modificadores que contribuam para uma melhor agregação.

4 | CONCLUSÕES

As fibras de bambu apresentaram teor de umidade de 45,92% e densidade básica 0,155 g/cm³, sendo próximos aos valores encontrados para outras fibras lignocelulósicas quanto a densidade básica.

O compósito polimérico obtido a partir de fibras de bambu e resina resorcina-formol misturada a paraformaldeído apresentaram baixa propriedade mecânica de resistência a tração e módulo de elasticidade quando comparados a trabalhos encontrados em literatura.

Apesar de apresentar propriedades mecânicas abaixo dos valores mecânicos encontrados em literatura os resultados confirmam que o uso da fibra de bambu é promissor

visando o desenvolvimento de novos materiais considerados verdes.

REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 9622/1986** – Determinação das Propriedades Mecânicas à Tração. Disponível em: <<https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=8230>>. Acesso em: 2 de fevereiro de 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7190**: 1997 – Projeto de Estruturas de Madeira: 1997. Rio de Janeiro, 1997.

BODROS, E.; BAILEY, C. **Study of tensile properties of stinging nettle fibers (*Urtica dioica*)**, Materials Letters, v. 62, n. 14, p. 2143-2145, 2007.

BRITO, F. M. S.; PAES, J.B.; OLIVEIRA, J. T. S.; ARANTES, M. D. C.; NETO, H. F. **Caracterização Anatômica e Física do Bambu Gigante (*Dendrocalamus giganteus* Munro)**. Floresta e Ambiente, v.22, n.4; p559-566, 2015.

CALLISTER, J.; WILLIAM D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**.7. ed. Rio de Janeiro: LTC. 705 p. 2008.

DOS SANTOS, E.P.; SARON, C. **Amido e seus compósitos: alternativas promissoras como novos materiais**. Cadernos UniFOA Edição Especial do Curso de Mestrado Profissional em Materiais - junho/2012.

DUNNE R.; DESAI D.; SADIKU R.; JAYARAMUDU, J. **A review of natural fibres, their sustainability and automotive applications**. Journal of Reinforced. Plastics and Composites. v. 35, n.13, p. 1041–50, 2016.

FÁVARO, S. L.; GANZERLI, T. A.; DE CARVALHO NETO, A. G. V.; DA SILVA, O. R. R. F.; RADOVANOVIC, E. **Chemical, morphological and mechanical analysis of sisal fiberreinforced recycled high-density polyethylene composites**. eXPRESS Polymer Letters, v. 4, n. 8, p. 465-473, 2010.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H. S.; SAIN, M.; **Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010**, Progress in Polymer Science, v. 37, n. 11, p. 1552 – 1596, 2012.

FEBRIANTO, F.; JANG.; J.H.; LEE, S. H.; SANTOSA, I. A.; HIDAYAT, W.; KWON, J.H.; KIM, N.H. **Effect of Bamboo Species and Resin Content on Properties of Oriented Strand Board Prepared from Steam-treated Bamboo Strands**. Bioresources, v. 10, n. 2, p. 2642 – 2655, 2015.

GUIMARAES, B. M.R. G.; MENDES, L. M.; TONOLI, G. H. D.; BUFALINO, L.; MENDES, R. F.; GUIMARÃES JR, J. B. **Chemical treatment of banana tree pseudostem particles aiming the production of particleboards**. Ciência e Agrotecnologia, v. 38, n. 1, Lavras Jan./Feb. 2014.

KUMARI, S.; KUMAR, R.; RAI, B.; SIROHI, S.; KUMAR, G. **Study on the modification of polyester resin bamboo fiber-based composite with euphorbia coagulum and their effect on mechanical and thermal properties**. Journal of Composite Materials, v. 54, p.24, 2020.

LOPES, C. E. P.; GOMES, I. S.; DE VILHENA, E. S.; PEREIRA, L. C. O.; DE VILHENA, E. S.; DIAS, R. S. M.; OLIVEIRA, A. B. S.; CINTRA, A. A. S.; DA COSTA, D. S.; EL BANNA, W. R.; BITENCOURT JÚNIOR, A. H. S.; FUJIYAMA, R. T. Colmos de caule de bambu e da cana-de-açúcar para a fabricação de compósitos poliméricos. **Brazilian Journal of Development**. Curitiba, v. 5, n. 6, p. 6364-6375, 2019.

OSTWALD, T. **Materials Science of Polymers for Engineer**. Hanser Publisher, N.Y., 2010.

QUILES-CARRILLO, L.; BALART, R.; BORONAT, T.; TORRES-GINER, S.; PUGLIA, D.; DOMINICI, F.; TORRE, L. **Development of Compatibilized Polyamide 1010/Coconut Fibers Composites by Reactive Extrusion with Modified Linseed Oil and Multi-functional**. *Fibers and Polymers*, 2021. Petroleum Derived Compatibilizers.

RICHMOND, T.; LODS L.; DANDURAND, J.; DANTRAS E.; LACABANNE, C.; DURAND, J.M.; SHERWOOD, E.; PONTEINS P. **Thermal and mechanical performances of bamboo strip**. *Materials Research Express*, v.8, 2021

RUSCH, F.; CEOLIN, G. B.; HILLIG, E. Morphology, density and dimensions of bamboo fibers: a bibliographical compilation. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 49, 2019.

SANCHEZ, E. M.S.; CAVANI, C. S.; LEAL, C. V.; SANCHEZ, C. G. **Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana-de-açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades**. *Polímeros*, v.20, n.3, p. 194-200, 2010.

SCATOLINO, M. V.; SILVA, D. W.; MENDES, R. F.; MENDES, L. M. **Use of maize cob for production of particleboard**. *Ciência e Agrotecnologia*, v. .37, n. .4 Lavras July/Aug. 2013.

SCHERER J F.; BOM R P. **Determination of shear modulus in bamboo fibers composite in torsion tests**, *Materials Research Express*, 2018.

SOARES, S.S.; GUIMARÃES JUNIOR, J.B.; MENDES, L.M.; MENDES, R.F.; PROTÁSIO, T. P.; LISBOA, F. N. **Valorização do bagaço de cana-de-açúcar na produção de painéis aglomerados de baixa densidade**. *Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)*, v.8, n. 2, p.64-73, 2017.

SONG, W.; ZHAO, F.; YU, F.; WANG, C.; WEI, W.; ZHANG, S. **Interfacial Characterization and Optimal Preparation of Novel Bamboo Plastic Composite Engineering Materials**. *Bioresources*, v.10, n.3, p.5049-5070, 2015.

PIRES, E. N.; MERLINI, C.; AL-QURESHI, H. A.; SALMORIA, G. V.; BARRA, G. M. O. **Efeito do tratamento alcalino de fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi**. *Polímeros*, v. 22, n. 4, p. 339-344, 2012.

VERMA D.; JAIN S. **Effect of natural fibers surface treatment and their reinforcement in thermo-plastic polymer composites: A review**. *Current Organic Synthesis*, v. 14, n. 2, p. 186–199, 7 fev. 2017.

VITAL, B. R. **Métodos de determinação da densidade da madeira**. Viçosa: Sociedade de Investigações Florestais, 1984. 21 p. (Boletim técnico, 1).

WEARN, Y. N.; MONTAGNA, L. S.; PASSADOR, F. R. **Compósitos de fibra de coco/LDPE: efeito do tratamento superficial das fibras de coco em compósitos verdes.** *Matéria*, v.25, n.1, 2020.

WU, J.; YUAN, H.; WANG, W.; WU, Q.; GUAN, X.; LIN, J.; LI, J. **Development of laminated bamboo lumber with high bond strength for structural uses by O-2 plasma.** *Construction and building materials*, v. 269, n. 1, 2021.

YASIN, I.; HAZA, Z.H.; SUTRISNO, W. **Mechanical Properties of Bamboo as Green Materials to Reduce the Global Warming Effect,** *Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, v. 52, n.1, p.46-54, 2018.

MEMBRANAS DE QUITOSANA-BIOATIVO NATURAL PARA USO POTENCIAL COMO CURATIVOS

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 19/02/2021

Itamara Farias Leite

Universidade Federal Da Paraíba
João Pessoa-PB, BRASIL
<http://lattes.cnpq.br/3355222757051946>

Wvanson Felipe Wanderley

Universidade Federal Da Paraíba
João Pessoa-Pb, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/5145607272677632>

Alanne Tamize de Medeiros Salviano

Universidade Federal Da Paraíba
João Pessoa-Pb, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/4694000007564520>

RESUMO: A engenharia de tecidos utiliza conhecimentos de biologia, química e física para o desenvolvimento de tecidos artificiais. Atualmente, o uso de biopolímeros representam uma alternativa interessante de materiais para a aplicação em avançadas terapias no combate às feridas de pele, tanto agudas como crônicas. Dentre os polímeros de origem natural, a quitosana (CS) tem recebido bastante atenção devido as suas atraentes propriedades intrínsecas. A forma mais comum de combater as diversas doenças é por meio da administração de fármacos via intravenosa. Entretanto, o problema desse método é a liberação do fármaco no corpo humano, geralmente ser realizada sem controle; muitas vezes necessitando de mais de uma dose para que surjam algum efeito no paciente. Uma

alternativa proposta nesse trabalho é a obtenção de membranas a partir de micropartículas de quitosana carregadas com bioativo natural (óleo de rã) visando auxiliar na liberação controlada do fármaco no local da lesão. Com o intuito de melhorar as propriedades físicas e potencializar as propriedades biológicas da quitosana, silicatos em camadas foram incorporados à mesma e via interações eletrostáticas resultaram em materiais nanoestruturados. O objetivo deste trabalho foi produzir membranas incorporadas com óleo natural de rã a uma concentração de 1 e 2% (v/v) a partir de micropartículas de quitosana e quitosana/argila obtidas por *Spray-Drying*. O método *casting* foi utilizado para obtenção dessas membranas. As micropartículas de quitosana/argila foram caracterizadas por difratometria de raios X, comprovando a formação de nanocompósitos parcialmente esfoliados. As membranas poliméricas foram analisadas qualitativamente e caracterizadas por ângulo de contato e grau de intumescimento. As membranas de quitosana/argila contendo 1% v/v de óleo de rã resultaram numa menor espessura assim como melhor intumescimento em água destilada. A incorporação do óleo favoreceu de modo geral na diminuição do ângulo de contato.

PALAVRAS-CHAVE: Quitosana, Óleo de rã, Membranas, Cicatrização.

CHITOSAN-NATURAL BIOACTIVE MEMBRANES FOR POTENTIAL USE AS DRESSINGS

ABSTRACT: Tissue engineering uses knowledge of biology, chemistry and physics to develop

artificial tissues. Currently, the use of biopolymers represents an interesting alternative of materials for application in advanced therapies to combat skin wounds, both acute and chronic. Among the polymers of natural origin, chitosan (CS) has received a lot of attention due to its attractive intrinsic properties. The most common way to fight various diseases is through the administration of drugs intravenously. However, the problem with this method is the release of the drug in the human body, usually to be carried out without control; often needing more than one dose to have an effect on the patient. An alternative proposed in this work is to obtain membranes from chitosan microparticles carried with natural bioactive (frog oil) in order to assist in the controlled release of the drug at the injury site. In order to improve the physical properties and enhance the biological properties of chitosan, layered silicates were incorporated into it and via electrostatic interactions resulted in nanostructured materials. The objective of this work was to produce membranes incorporated with natural frog oil at a concentration of 1 and 2% (v/v) from microparticles of chitosan and clay/chitosan obtained by Spray-Drying. The casting method was used to obtain these membranes. The clay/chitosan microparticles were characterized by X-ray diffraction, proving the formation of partially exfoliated nanocomposites. The polymeric membranes were analyzed qualitatively and characterized by contact angle and degree of swelling. Clay/chitosan membranes containing 1% v/v of frog oil resulted in less thickness as well as better swelling in distilled water. The incorporation of the oil generally favored the reduction of the contact angle.

KEYWORDS: Chitosan, Frog oil, Membranes, Healing.

1 | INTRODUÇÃO

Quando a estrutura biológica de um órgão ou tecido não pode ser reparada naturalmente, a alternativa mais viável para reestabelecer as funções normais do paciente é, na maioria das vezes, utilizar um implante feito de um biomaterial [1]. A regeneração de órgãos e tecidos vivos, ou o reparo da função destes, é o objetivo da Engenharia de Tecidos. Como uma ciência multidisciplinar a Engenharia de Tecidos envolve conhecimentos das áreas de biologia, ciências da saúde, engenharia e ciência dos materiais [1]. Num sentido amplo a engenharia de tecidos visa fabricar partes de órgãos e tecidos de organismos vivos para sua substituição. Esse ramo do conhecimento tem se desenvolvido devido à crescente demanda por órgãos e tecidos em função de acidentes e/ou tratamentos de enfermidades diversas [2].

Diversas pesquisas são realizadas com a finalidade de explorar as atividades inerentes aos biopolímeros que contribuem com a cicatrização. A quitina é um polissacarídeo nitrogenado, geralmente derivada do exoesqueleto de animais marinhos, tais como caranguejo, camarão, lagosta e krill. Estima-se que 2,3 milhões de toneladas de quitina são produzidas como resíduos da indústria de alimentos a cada ano tornando-se um material econômico e renovável. No entanto, a quitina é considerada quimicamente inerte e é insolúvel em água e solventes orgânicos. A N-desacetilação da quitina produz o principal derivado, a quitosana. O grau de desacetilação é um fator importante para a determinação das características da quitosana [3].

A quitosana é um polissacarídeo natural, atóxico e bioabsorvível [4]. Devido à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, tem sido amplamente aplicada em sistemas de liberação de fármacos, terapia gênica, tratamento de águas, produção de cosméticos, aditivos alimentícios, membranas biodegradáveis e no desenvolvimento de biomateriais para a Engenharia de Tecidos [5,6]. A liberação controlada de fármacos através da produção de micropartículas é uma área em que a quitosana apresenta seus benefícios e tem encontrado grandes aplicações, onde muitos estudos têm sido realizados para desenvolver sistemas seguros de liberação de fármacos a partir do polissacarídeo. Por ser também, um polímero bioadesivo, a quitosana aumenta o tempo de permanência de uma formulação na cavidade cutânea e isto pode auxiliar na penetração do fármaco e, melhorar sua eficiência e aceitabilidade [7,8].

O uso popular do óleo extraído dos corpos gordurosos da rã da espécie *Rana catesbeiana* Shaw tem sido crescente, sobretudo como anti-inflamatório antiulceroso gastroduodenal e cicatrizante. Esses corpos, cujo óleo é muito simples de extrair, constituem material descartável nos abatedouros, portanto seu custo é zero. A partir de pesquisas, autores concluíram que uma microemulsão composta por fase oleosa de 90%, fase aquosa de 5% e fase tensoativa de 5%, ou ainda, apenas o puro óleo da rã-touro apresenta boa ação anti-inflamatória nas primeiras horas após a indução da lesão, potencialmente indicando boa ação terapêutica sobre o tratamento da inflamação aguda. Assim, os resultados mostram grande relevância, pois demonstram que tanto a microemulsão, como também o óleo de rã puro, apresentam bom efeito anti-inflamatório [9].

Para tanto, este trabalho de pesquisa tem como objetivo principal a produção de membranas biodegradáveis incorporadas com óleo de rã, a partir de micropartículas de quitosana e quitosana/argila para uso como curativos no tratamento de feridas.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A quitosana, sob forma de pó e com grau de desacetilação de 85,72% foi fornecida pela Polymar (Fortaleza – CE). A argila natural (AN) usada foi do tipo bentonita doada pela Bentonit União Nordeste (Boa Vista – PB), com um diâmetro médio de partículas de 35,73 μm . O ácido láctico (85%) P.A. ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) com massa molar de 90,8g/mol, foi fornecido pela Neon Comercial Ltda (São Paulo – SP). O óleo de rã, de coloração amarelada e odor característico, foi doado pela aluna de doutorado Alanne Tamize. O tensoativo TWEEN 20 foi fornecido pela Proquímios Comércio e Indústria Ltda (Rio de Janeiro – RJ).

Obtenção de micropartículas de quitosana e quitosana/argila por *Spray Dryer*:

Para ambos os casos descritos abaixo, a atomização foi realizada no equipamento *Spray Dryer* da marca Labmaq do Brasil, modelo LM SD 5.0. Os parâmetros operacionais de temperatura e vazão utilizados foram de 160°C e 2L/h, respectivamente.

1º) Preparação da solução de quitosana (CS): Uma solução de quitosana a 2% m/v foi preparada pela dissolução de 20,0 g de quitosana (CS) em 1L de uma solução a 1%

(v/v) de ácido láctico P.A.. Para a solubilização e homogeneização, a solução foi agitada mecanicamente a 45°C por 2h. Em seguida, resfriada a temperatura ambiente e mantida em repouso durante 24h visando a eliminação de possíveis bolhas surgidas durante o processo. Após o repouso foi feita a atomização para obtenção das micropartículas de CS.

2º) Incorporação de argila natural (AN): Após a preparação da solução de quitosana a 2% m/v conforme descrita na etapa anterior e atingida a primeira hora de mistura, foi incorporada 10% em massa de argila natural (AN) em relação a massa total de quitosana na solução polimérica. A Dispersão quitosana/argila foi mantida por mais 1h sob agitação mecânica e aquecimento, até completar 2h de mistura. Em seguida, a dispersão foi resfriada a temperatura ambiente e mantida em repouso por 24h visando a eliminação de possíveis bolhas surgidas durante o processo. Após o repouso foi feita a atomização para obtenção das micropartículas de CS + 10% AN.

Preparação das membranas pelo método *casting*:

1ª Etapa: Membranas de quitosana e quitosana/argila sem incorporação de óleo:

Para obtenção das membranas, soluções/dispersões de quitosana foram preparadas, respectivamente, pela dissolução de 0,5g de micropartículas de quitosana e quitosana/argila em 50mL de água destilada, separadamente. Para a solubilização e homogeneização, as soluções/dispersões foram agitadas magneticamente a 45°C por 2h. Em seguida, resfriadas a temperatura ambiente e vertidas em placas de Petri de 11cm de diâmetro e submetidas à evaporação do solvente em estufa com circulação e renovação forçada de ar a 40°C por 24h para formação das membranas sob a forma de filmes. As amostras foram codificadas como CS1 (membranas de quitosana) e CS1AN (membranas de quitosana/argila).

2ª Etapa: Incorporação do óleo de rã nas membranas de quitosana e quitosana/argila: Após preparação das soluções/dispersões como descritas acima, o bioativo natural (óleo de rã) foi incorporado nas concentrações de 1 e 2% (v/v) nas soluções/dispersões poliméricas e mantidas sob agitação magnética por mais 3h, tendo em vista a maior dificuldade de homogeneização. Em seguida, resfriadas a temperatura ambiente e mantidas em repouso por 24h para eliminação de bolhas presentes. Após repouso, as soluções/dispersões poliméricas foram vertidas em placas Petri de 11 cm de diâmetro e submetidas à evaporação do solvente em estufa com circulação e renovação forçada de ar a 40°C por 60h para formação das membranas sob forma de filmes. As membranas foram codificadas como CS1O1 (quitosana com 1% de óleo de rã), CS1O2 (quitosana com 2% de óleo de rã), CS1O1AN (quitosana com 1% de óleo de rã + argila natural) e CS1O2AN (quitosana com 2% de óleo de rã + argila natural).

Afim de diminuir a tensão superficial, aumentando a superfície de contato entre os dois fluidos (solução de quitosana e óleo), foi adicionado um Tensoativo (TWEEN 20) na quantidade de 60% do volume total de óleo para cada solução/dispersão, possibilitando uma melhor homogeneização.

Análise qualitativa: A partir da análise visual e do toque ao tato, as respectivas

composições de membranas poliméricas foram analisadas qualitativamente quanto a cor, aderência, flexibilidade e homogeneização.

Espessura: As espessuras das membranas foram medidas com um micrômetro digital, de marca DIGIMESS, com precisão de 0,01 mm. Uma média de 6 pontos foi utilizada na determinação do valor médio de espessura para cada membrana.

Molhabilidade por ângulo de contato: O ângulo de contato foi realizado em um equipamento produzido por professores e alunos da Universidade Federal da Paraíba. O método usado para determinação da molhabilidade foi o da gota estática, usando os fluidos, água destilada (pH=5,5) e PBS (pH=7,2). Um volume de 10 μL de solução foi gotejado sobre a membrana e fotografado com câmera digital. O ensaio foi realizado em triplicata e devido a rápida variação da medida do ângulo em função do tempo, foram realizadas 5 medidas para cada amostra. A temperatura da sala era de 25±5°C.

Ensaio de intumescimento: As amostras foram cortadas no tamanho (2x2) cm e submetidas à secagem em estufa de circulação e renovação de ar a 100°C por 24h. Em seguida, as amostras foram pesadas (Ps) em balança analítica marca SHIMADZU, modelo AX200 e, posteriormente imersas em 15 ml de solução em placas de acrílico de 6 cm de diâmetro para avaliação da capacidade de intumescimento. Permaneceram em solução durante um tempo de 1, 2 e 3h. Em seguida, as membranas foram secas em papel toalha para retirada do excesso de solução e pesadas novamente para se obter o peso úmido (Pu). O ensaio foi realizado em triplicata.

Para o cálculo do grau de intumescimento das membranas de quitosana e quitosana/argila, com e sem a incorporação de óleo de rã, foi utilizada a Equação 1.

$$Gi = \frac{(Mf - Mi)}{Mi} \times 100 \quad (1)$$

Em que, Gi é o grau de intumescimento dado em porcentagem, Mi é a massa inicial medida antes do intumescimento e Mf é a massa final medida após o intumescimento, ambas as massas dadas em (g).

Difratometria de raios X (DRX): A argila bentonita e as micropartículas de quitosana/argila foram submetidas a análise por difratometria de raios-x. O equipamento usado foi o difratômetro da Shimadzu XDR – 6000, com radiação CuKα ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), tensão e corrente de 40kV e 30mA, respectivamente. As medidas de DRX foram realizadas com 2θ na faixa de 5 a 50°, fenda de 1° e velocidade de varredura de 1°/min para a argila bentonita. Já as micropartículas de quitosana/argila foram analisadas com 2θ variando de 1 a 12°, fenda de 0,5° e velocidade de varredura de 1°/min. O espaçamento basal (d) da argila e das micropartículas de quitosana/argila foi calculado de acordo com a lei de Bragg, conforme Equação 2.

$$d_{001} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (2)$$

Em que, é a reflexão basal do plano (001) do argilomineral montmorilonita na argila bentonita em (nm); n é 1; λ é com comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) e Θ é o ângulo do pico referente a reflexão basal (001) em graus ($^\circ$).

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR): A análise de espectroscopia no infravermelho do óleo de rã foi realizada no espectrofotômetro modelo Spectrum 400 da Perkin Elmer. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 600 cm^{-1} com resolução 4 cm^{-1} .

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise qualitativa

A Figura 3 mostra o aspecto visual das membranas de quitosana e quitosana/argila, com e sem a incorporação do óleo de rã, em suas diferentes composições. Todas as membranas se apresentaram transparentes e amarronzadas; coloração atribuída a quitosana usada nesse estudo. À medida que o óleo de rã foi sendo incorporado nas diferentes composições pode-se notar uma diminuição na intensidade do tom amarronzado das membranas. Esse efeito pode estar relacionado a cor leitosa do óleo de rã. Observou-se também que as membranas CS1O1, CS1O2, CS1O1AN e CS2O2AN apresentaram odor característico do óleo de rã e que durante a agitação magnética, a viscosidade das soluções não foi alterada mediante o aumento da concentração de óleo para 2%. Isso possivelmente aconteceu por conta da adição do tensoativo, proporcionando uma boa homogeneização nas diversas composições.

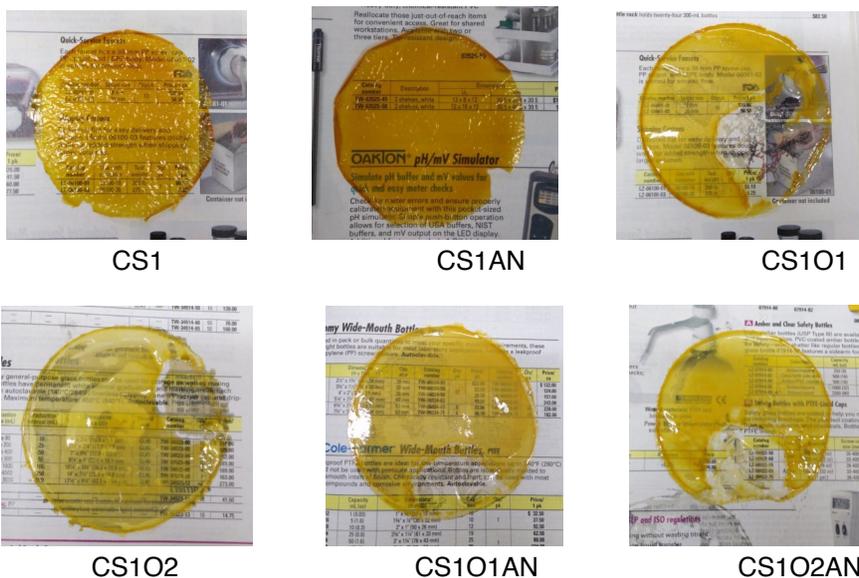


Figura 3. Aspecto visual das membranas abordadas na pesquisa.

Espessura

Os valores médios de espessura das membranas estudadas estão exibidos na Tabela 1. A partir desses valores, foi possível observar que as membranas apresentaram uma variação de espessura de 30,5 a 91,5 μm . Isto pode estar associado aos diferentes tipos e concentração de componentes nas diferentes composições de cada membrana.

Amostra	Espessura (μm)						Média
	1	2	3	4	5	6	
CS1	53	40	33	39	34	32	38,5 \pm 7,8
CS1AN	49	31	27	35	13	28	30,5 \pm 11,7
CS1O1	73	74	54	129	61	48	73,17 \pm 29,2
CS1O2	49	59	21	43	96	10,4	46,4 \pm 30,26
CS1O1AN	49	68	70	46	65	40	56,33 \pm 12,85
CS1O2AN	70	64	85	101	111	118	91,5 \pm 22,06

Tabela 1. Medidas de espessura das membranas de quitosana e quitosana/argila, com e sem a incorporação de óleo de rã.

Molhabilidade por ângulo de contato

A molhabilidade de um material é obtida por meio das tensões superficiais associadas à sua energia superficial, pois são elas que produzem um maior espalhamento ou aderência da gota na superfície. Este efeito das tensões é investigado por meio da medida do ângulo de contato entre a gota do líquido e a superfície que pode apresentar diferentes estados de molhabilidade [10]. Se uma gota se espalha na superfície, podemos dizer que ela é hidrofílica, da mesma forma, se a gota não se espalhar e tomar a forma de uma circunferência, pode-se dizer que ela é hidrofóbica. Ambas as características são determinadas pelo valor do ângulo de contato. Relacionando o ângulo de contato com o estado de molhabilidade de filmes finos, define-se estado superhidrofílico para ângulos menores que 40°, hidrofílicos para ângulos entre 40 e 90°, hidrofóbicos para ângulos entre 90 e 120° e por fim, superhidrofóbico para ângulos superiores a 120° [11].

A Tabela 2 mostra as medidas de ângulo de contato das membranas estudadas neste trabalho, visando analisar o caráter hidrofílico/hidrofóbico das mesmas em água destilada (pH = 5,5) e PBS (pH = 7,2).

Amostra	Ângulo de contato (°)			
	Água destilada (pH = 5,5)		PBS (pH = 7,2)	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
CS1	52,93	1,54	57,78	2,37
CS1AN	55,76	0,85	60,51	2,31
CS1O1	29,03	1,73	33,88	2,68
CS1O2	29,82	1,82	33,5	5,48
CS1O1AN	30	1,42	31,55	1,69
CS1O2AN	34,7	3,21	33,4	1,5

Tabela 2. Valores de molhabilidade através de ângulo de contato das membranas estudadas em água destilada e PBS.

De modo geral, a adição de óleo nas membranas proporcionou uma diminuição do ângulo de contato, acarretando numa melhora da molhabilidade em ambos os fluidos. Membranas de quitosana pura apresentam ângulos de contato muito variáveis de acordo com a literatura. Algumas publicações relatam valores próximos de 70 e de 80°, [12,13,14], valores estes bem maiores do que o valor determinado neste trabalho. Todas as membranas com adição de óleo de rã apresentaram estado superhidrofílico; característica essa de bastante interesse no tocante a absorção do exsudato proveniente do fermento. Essas características tornam as membranas incorporadas com óleo fortes candidatas a curativos.

Ensaio de intumescimento

A avaliação do grau de intumescimento em membranas permite verificar a perspectiva de degradação, que estar relacionada ao grau de hidratação do sistema, ao mesmo tempo em que a liberação do fármaco se encontra dependente também da permeabilidade da membrana [15]. O inchamento de um material é tomado como fator decisivo para uma eficaz difusão de nutrientes e células, onde um alto grau de intumescimento poderá favorecer positivamente o processo de cicatrização uma vez que fornece ao material uma maior capacidade de absorção dos exsudados da superfície de feridas.

O grau de intumescimento das membranas estudadas neste trabalho foi analisado tomando por base a quantidade de água destilada e PBS absorvida pela matriz polimérica nos intervalos de tempo de 1, 2 e 3h. Os valores de absorção estão exibidos na Tabela 3.

Na quitosana, há predominância dos grupos amino caracterizados por ligações covalentes (N-H), onde a eletronegatividade das ligações gera sítios de alta polaridade, tornando assim favorável o rearranjo das moléculas de água ao redor de tais sítios. Essa característica estrutural caracteriza o material com um alto grau de afinidade e retenção

de água. A afinidade de absorver e reter água é de grande importância para materiais implantáveis, tornando capaz a absorção de fluidos corpóreos bem como a transferência de nutrientes metabólicos.

Intumescimento em água destilada (%)			
Amostra	1h	2h	3h
CS1	54,34 ± 15,18	46,75 ± 17,71	44,37 ± 17,65
CS1AN	47,52 ± 21,88	36,21 ± 16,16	41,5 ± 17,85
CS1O1	93,68 ± 3,51	84,57 ± 5,55	83,64 ± 5,2
CS1O2	45,92 ± 11,51	35,0 ± 7,16	40,94 ± 6,97
CS1O1AN	72,68 ± 11,98	78,47 ± 10,64	65,76 ± 8,77
CS1O2AN	44,41 ± 3,6	39,87 ± 11,74	39,54 ± 14,9

Intumescimento em PBS (%)			
Amostra	1h	2h	3h
CS1	27,98 ± 15,41	37,88 ± 8,66	34,09 ± 15,16
CS1AN	21,44 ± 13,53	30,67 ± 7,98	30,11 ± 12,87
CS1O1	72,5 ± 7,81	63,84 ± 3,72	54,02 ± 3,6
CS1O2	47,23 ± 3,65	37,38 ± 1,93	35,20 ± 6,5
CS1O1AN	60,17 ± 12,05	54,77 ± 7,98	41,87 ± 12,57
CS1O2AN	30,4 ± 7,07	35,27 ± 1,26	23,23 ± 12,7

Tabela 3. Valores de intumescimento para as membranas estudadas em água destilada (pH = 5,5) e em PBS (pH = 7,2).

Nenhuma membrana se solubilizou por completo. Todas as membranas apresentaram inchamento após a primeira hora de intumescimento em ambos os fluidos. Isso é uma característica decisiva quando se objetiva um bom transporte de nutriente e células. Quanto mais alto o grau de intumescimento, maior será a capacidade da membrana de absorver exsudados da superfície das feridas cutâneas, aspecto de relevância no processo de cicatrização [18].

Difratometria de raios X (DRX)

A Figura 4 mostra o difratograma de raios X da argila (AN). Observa-se que o pico em torno de $2\theta=7,31^\circ$ corresponde a reflexão basal (001) que é característico do argilomineral montmorilonita (M), com distância interplanar basal (d_{001}) de 1,21 nm, calculado pela Equação 2. Verifica-se ainda dois picos, em $2\theta=19,96^\circ$ e $2\theta=28,74^\circ$, no qual comprovam

também a presença da montmorilonita. Enquanto que em torno de $2\theta=14,84^\circ$ tem-se o aparecimento da caulinita (K) e em $2\theta=26,84^\circ$ tem-se a presença do quartzo (Q).

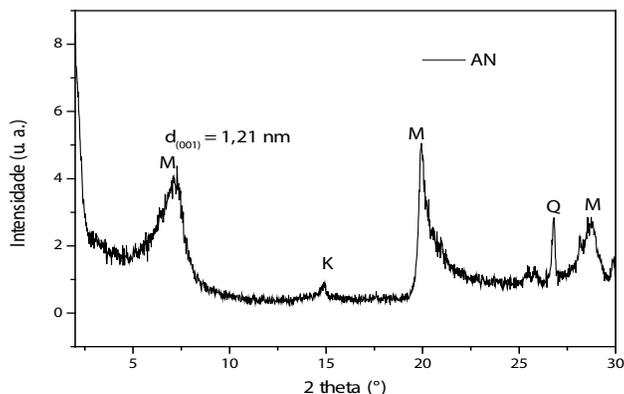


Figura 4. Difratograma de raios X da argila (AN).

A Figura 5 mostra o difratograma das micropartículas de quitosana/argila. Observa-se a presença de um pico cristalográfico em $2\theta=2,56^\circ$ pertencente ao plano (001) da montmorilonita presente na composição. A incorporação da argila na solução de quitosana para preparação das micropartículas de quitosana/argila, aumentou o espaçamento basal da argila no polímero para 3,46 nm. Tal comportamento caracteriza a formação de nanocompósito polimérico com morfologia parcialmente esfoliada. Os nanocompósitos poliméricos apresentam propriedades mecânicas e térmicas superiores aos compósitos convencionais, mesmo com uma quantidade menor de carga, devido à maior área de contato entre o polímero e a fase dispersa [19].

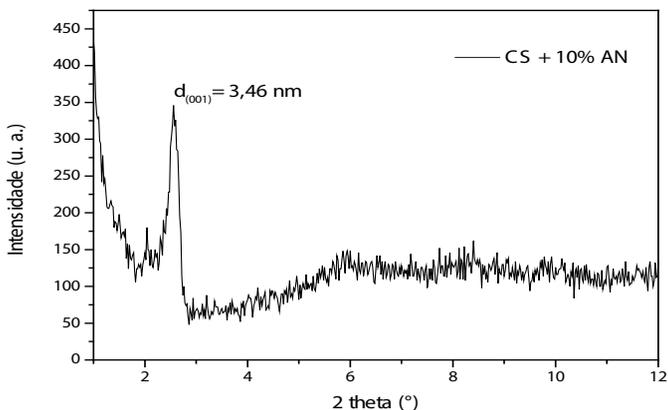


Figura 5. Difratograma de raios-X das micropartículas de quitosana/argila.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 6 mostra o espectro de FTIR do óleo de rã. Bandas de estiramento simétricas e assimétricas do grupo C-H surgiram em $2922,27\text{ cm}^{-1}$ e $2850,88\text{ cm}^{-1}$, sugerindo semelhanças com outras gorduras comestíveis [20]. O grupo C=O de triglicerídeos se mostrou na faixa de vibração de alongamento em $1743,46\text{ cm}^{-1}$. A uma faixa de aproximadamente $1461,85$ foi atribuída a vibração de flexão do grupo metileno. Bandas de $1161,23$ e $1099,05\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos C-O com ésteres. Esta vibração consiste em duas vibrações acopladas assimétricas para C-C (= O)-O e O-C-C, enquanto a primeira é mais importante [21]. A banda de estiramento de C-O a $1161,23\text{ cm}^{-1}$ indicou a hidrólise de ácidos graxos e gliceróis [22]. Por fim, a banda a $722,36\text{ cm}^{-1}$ deveu-se à sobreposição da vibração do balanço de metileno e à vibração de flexão fora do plano das olefinas cis-dissubstituídas [21].

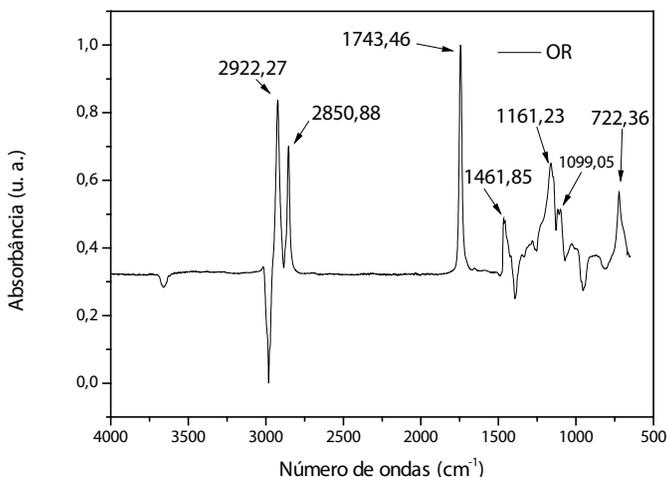


Figura 6. Espectro de FTIR do óleo de rã.

4 | CONCLUSÃO

Através desses resultados pode-se concluir que membranas obtidas a partir de micropartículas de quitosana e quitosana/argila foram obtidas com êxito. A incorporação do óleo de rã aumentou a molhabilidade das membranas, tanto em água destilada como em PBS; uma importante característica para materiais a serem empregados como curativos cutâneos. Os resultados de FTIR confirmaram a presença de ácidos graxos no óleo de rã, que são elementos que participam do organismo humano, vitais na construção da membrana celular e presentes na epiderme. A adição de argila favoreceu na formação de nanocompósitos poliméricos, potencializando as propriedades biológicas da quitosana.

O ensaio de intumescimento revelou o inchamento de todas as membranas estudadas; característica satisfatória para a absorção de exsudato de feridas cutâneas. Portanto, é notório que as membranas estudadas apresentam propriedades e características positivas, que são favoráveis para a aplicação como matriz dérmica no tratamento de tecidos lesionados.

REFERÊNCIAS

- ASSIS, O. B. G.; SILVA, V. L. Caracterização estrutural e da capacidade de absorção de água em filmes finos de quitosana processados em diversas concentrações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 4, p. 223-228, 2003.
- BARBANTI *et al.* Polímeros bioreabsorvíveis na engenharia de tecidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 1, p. 13-21, 2005.
- BITTENCOURT, Renata Aparecida de Camargo. **Cultura de condrócitos para o uso terapêutico: reconstituição de cartilagem**. Orientador: Hamilton da Rosa Pereira, 2008. 129f. Tese de Doutorado (Universidade Estadual de São Paulo, Botucatu), Faculdade de Medicina de Botucatu, 2008.
- DAVIM, A. L. S. *et al.* Anti-inflammatory potential of microemulsion and pure bullfrog oil in muscle injury. **Revista Brasileira de Medicina Do Esporte**, v. 23, n. 3, p. 237–240, 2017.
- Di MARTINO, A. *et al.* Chitosan: a versatile biopolymer for orthopaedic tissue-engineering. **Biomaterials**, v. 26, n. 30, p. 5983-5990, 2005.
- FILHO, S. P. C. *et al.* Propriedades e aplicações de quitosana. **Revista de Processos Químicos**, v. 1, n. 2, p. 9-20, 2007.
- COSTA, Jailson Rodrigo. **influência da temperatura na estrutura e molhabilidade de filmes finos**. Orientador: Júlio Miranda Pureza, 2016. 61f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville.
- DRURY, J. L.; MOONEY, D. J. Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications. *Biomaterials*, v. 24, n. 24, p. 4337-4351, 2003.
- FERNANDES, Ligia Lopes. **Produção e caracterização de membranas de quitosana e de quitosana com sulfato de condroitina para aplicações biomédicas**. 2009. 64f. Projeto de graduação; Universidade Federal do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro, 2009.
- GUILLEN, M.D; CABO, N. Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats, **Journal of Science of Food and Agriculture**. v. 75, p. 1-11, 1997.
- HAMILTON, V. *et al.* Characterization of chitosan films and effects on fibroblast cell attachment and proliferation. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 17, n. 12, p. 1373–1381, 2006.
- MA, M; HILL, R. M; Superhydrophobic surfaces, **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 11, n. 4, p. 193–202, 2006.

MEI, L. H.; RODOLFO JÚNIOR, A. Nanocompósitos de PVC com argila organicamente modificada: efeitos do processamento e do método de incorporação da argila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 1–9, 2009.

RAFTERY, R. *et al.* Chitosan for gene delivery and orthopedic tissue engineering applications. **Molecules**, v. 18, n. 5, p. 5611-5647, 2003.

SANTOS, J. E. *et al.* Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 4, p. 242-249, 2003.

SENEL, S. *et al.* Enhancing effect of chitosan on peptide drug delivery across buccal mucosa. **Biomaterials**, v. 21, n. 20, p. 2067-2071, 2000.

SIONG, F.S. *et al.* Synchronized Analysis of FTIR Spectra and GCMS Chromatograms for Evaluation of the Thermally Degraded Vegetable Oils. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 1, p. 1-9, 2014.

SOUZA, Renata Francielle Bombaldi. **Membranas de quitosana complexada com alginato e xantana: comportamento na presença de diferentes proporções de água e incorporação de eritromicina**. Orientador: Ângela Maria Moraes. 2014. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas.

SUNG, J. H. *et al.* Gel characterisation and in vivo evaluation of minocycline-loaded wound dressing with enhanced wound healing using polyvinyl alcohol and chitosan. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 392, n. 1–2, p. 232–240, 2010.

THEIN-HAN, W. W.; KITIYANANT, Y. Chitosan scaffolds for in vitro buffalo embryonic stem-like cell culture: An approach to tissue engineering. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 80, n.1, p. 92-101, 2007.

VAN De VOORT, F.R. *et al.* Monitoring the Oxidation of Edible Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 71, n. 3, p. 243-253, 1994.

VAN DEN MOOTER, G. *et al.* The Relation Between Swelling Properties and Enzymatic Degradation of Azo Polymers Designed for Colon-Specific Drug Delivery. **Pharmaceutical Research**. V. 11, p. 1737-1741, 1994.

CAPÍTULO 16

SÍNTESE DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE UMA MEMBRANA BIOLÓGICA OBTIDA A PARTIR DA FIBROÍNA PRESENTE NO CASULO DO BICHO DA SEDA

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 08/03/2021

Ingrid Russoni de Lima

Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica
EEIMVR/UFF
VoltaRedonda-Rio de Janeiro-RJ, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/8559550666210154>
<https://orcid.org/0000-0001-7715-4655>

Mara Carolina do Carmo Paresque

Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica
EEIMVR/UFF
VoltaRedonda-Rio de Janeiro-RJ, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/0795538502560865>

Lucas Furtado Loesh Pereira

Pós Graduação em Engenharia Mecânica
EEIMVR/UFF
VoltaRedonda-Rio de Janeiro-RJ, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/814169975116092>

Bonifácio de Oliveira Fialho

Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica
EEIMVR/UFF
VoltaRedonda-Rio de Janeiro-RJ, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/7485229060205071>

Heleno Souza da Silva

Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e
de Materiais-COPPE/UFRJ
Rio de Janeiro-RJ, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/1931061609906993>

Renata Antoum Simão

Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e
de Materiais-COPPE/UFRJ
Rio de Janeiro-RJ, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/7450433597868881>

José Adilson de Castro

Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica
EEIMVR/UFF
VoltaRedonda-Rio de Janeiro-RJ, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/4613010410524009>

Gláucio Soares Fonseca

Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica
EEIMVR/UFF
VoltaRedonda-Rio de Janeiro-RJ, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9663765935778795>

RESUMO: Defeitos críticos em tecido ósseo constituem um problema de reparo do tecido pois a velocidade das células fibroblásticas (do tecido conjuntivo) é maior do que a das células ósseas o que impede estas de compor a maior parte do reparo. Assim, é necessária uma barreira biológica (membrana de fibroína funcionalizada) que atue impedindo que os fibroblastos preencham mais o defeito ósseo do que os osteoblastos e, assim, promover uma reparação efetiva por parte dos osteoblastos. A membrana para regeneração tecidual guiada (RGO) foi desenvolvida pelo método reverso a partir do uso do liofilizador (por processo de liofilização) que é capaz de transformar o estado líquido da fibroína do bicho da seda em estado de cristallitos sólidos com objetivo de realizar o recobrimento de superfície em membrana de fibroína. Desenvolveu-se o protocolo no laboratório até que este recobrimento de superfície se tornasse viável. Foi obtida assim sobre substrato inerte uma membrana contendo cristais sólidos de fibroína. A membrana foi caracterizada por Microscopia de varredura (MEV), Análise termogravimétrica (TGA),

Difração dos Raios X (DRX) e Microscopia de Força Atômica (AFM). Além disso foi possível fazer a modelagem mecânica das propriedades da mesma. Resultados mostram a obtenção da membrana de fibroína com a presença de microporosidades e topografia adequada que favorece a interação celular. As análises de TGA mostram que a perda de massa ocorreu a 200°C. A análise de MEV mostrou uma topografia de superfície com formação de glóbulos de fibroína com perspectiva de biointeração celular devido ao substrato preparado. O substrato mostrou a presença de microcristalitos semicristalinos no DRX e identificou a presença da proteína por meio da identificação no espectro Raman. Foi possível obter a modelagem a partir do ANSYS das propriedades mecânicas da membrana de fibroína. Dessa maneira, a membrana de fibroína com morfologia, estrutura e degradação compatível foi obtida e com grande perspectiva de aplicação futura.

PALAVRAS-CHAVE: Método de síntese por liofilização, fibroína, membrana, caracterização físico-química.

SYNTHESIS OF PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF A BIOLOGICAL MEMBRANE OBTAINED FROM THE FIBROIN IN THE SILKWORM COCOON

ABSTRACT: Critical bone defects constitute a problem of repair of tissue as the velocity of fibroblastic cells (conjunctive tissue) is higher than the bone cells and that stops them from being a greater part of the repair process. As such, a biological barrier is necessary as a functionalized membrane in order to allow an adequate barrier to fibroblasts, and also promote an effective repair by two osteoblasts. A membrane for guided technical regeneration (RGO) was developed by the reverse method from the use of a lyophilizer (by lyophilization process) that is capable of transforming the liquid state of fibroin from the silk bug into a state of solid crystallites for the purpose of manufacturing or surface recovery in fibroin membrane. We developed the laboratory protocol that ensured this surface covering becomes viable. A membrane containing solid fibroin crystals was obtained on an inert and biocompatible substrate. The membrane was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA), X-Ray Diffraction () and Atomic Force Microscopy (AFM). Furthermore, it was possible to model the mechanical properties of it. Results show the obtaining of a fibroin membrane with the presence of microporosities and adequate topography that favors cellular interaction. The TGA analysis shows that mass loss occurred at 200°C. SEM analysis shows a surface topography with fibroin globule formation with the prospect of cellular biointeraction due to the prepared substrate. The substrate showed the presence of semi-crystalline microcrystallites on XRD and identified the presence of the protein by means of identification on the Raman spectrum. An ANSYS model of the mechanical properties of the fibroin membrane was obtained. As such, a fibroin membrane with compatible morphology, structure and degradation was obtained with a great prospect of future application.

KEYWORDS: Synthesis method by lyophilization, fibroin, membrane, physical-chemical characterization.

1 | INTRODUÇÃO

Superfícies biocompatíveis e com possibilidade de aplicação em regeneração

tecidual guiada (RGO) vem sendo estudadas. Proteínas de superfícies podem ser funcionalizadas na superfície permitindo uma biointeração mais efetiva com os fluidos biológicos (Kundu, 2013). A Fibroína vem sendo estudada como biomaterial devido à sua perspectiva em relação a biocompatibilidade, e também a suas propriedades mecânicas inerentes de resistência mecânica sob espessuras mínimas. Além disso a fibroína é uma proteína insolúvel sintetizada por aranhas, pela larva do bicho-da-seda (*bombyx mori*) e por outras mariposas como *Antheraea*, *Cricula*, *Samia* (mariposa), *Gonometa* e numerosos outros insetos (Arunkumar, 2006). A fibroína obtida a partir do casulo do bico da seda (*bombyx mori*) é uma das mais pesquisados pela técnica de cultivo aliada a extração e métodos químicos para obtenção de seus fios de fibroína. A estrutura de célula unitária básica é de proteína que consiste em folhas beta antiparalelas onde a sequência Glicina-Serina-Glicina-Alanina-Glicina-Alanina) é a sua estrutura primária. A porcentagem de Glicina maior presente permite a embalagem apertada da folha como podemos observar na Figura 1 abaixo. É composto de fios de espessura nanométrica que consiste em um fio biológico de maior resistência mecânica à tração em menor espessura, o que também contribui para a estrutura e resistência mecânica além da biocompatibilidade da seda. Dentre os materiais biológicos existentes, a fibroína é uma das que possui maior resistência mecânica em nanoescala, em especial em relação as suas nanofibras, por isso tem-se despertado enorme interesse dos cientistas a respeito dessa proteína (Koh, 2015).



Figura 1: Estrutura molecular da Fibroína

A proteína fibroína usada neste trabalho como recobrimento de membrana é oriunda do bicho da seda. Neste caso o casulo é composto por serina e fibroína, sendo que nosso interesse se concentra apenas na parte da fibroína (proteína com massa molecular de 25 a 325 KDa). Sua organização estrutural sobre 3 estruturas de duas cadeias uma de alto e a outra com baixo peso molecular, suas fibras possuem entre 10 e 25 μm de diâmetro,

e a seda I é a fibroína das glândulas emitida a partir do bicho da seda (*Bombyx mori*), a seda II do arranjo de moléculas de fibroína, sendo a seda I composta de domínios amorfos e a seda II de domínio cristalino e fase com melhores propriedades mecânicas, além seda III que representa a interface entre a proteína, o ar e a água (Araújo, 2018). O objeto de usar a proteína fibroína como superfície da membrana seria o de produzir superfícies mais biocompatíveis favorecendo assim a sua melhor interatividade e biointeração com o meio e fluidos biológicos cujo tempo e interação inicial são condições sinequanon. Assim, o objetivo do nosso trabalho foi o de produzir membrana inteiramente recoberta com a proteína fibroína. Primeiro, preparou-se um padrão inicial de membrana para que, a partir desse ponto focar na parte da otimização do processo propriamente dito. Produziu-se biomembranas com expectativa futura de serem biocompatíveis para aplicação de regeneração óssea guiada. A fibroína vem apresentando um enorme potencial de aplicação na regeneração tecidual, em especial, e regeneração tecidual óssea guiada como membrana de barreira. Neste trabalho houve a produção de membranas de fibroína obtidas pelo método de aspersão. Assim, após a conversão do estado líquido obtido do extrato puro, seguida de congelamento e liofilização o protocolo de obtenção foi otimizado. A metodologia usada foi a do método reverso que foi inteiramente desenvolvida em nosso laboratório com os princípios básicos a partir de algumas referências (Aciari,2013). Em média leva-se cerca de 3 meses para obter os parâmetros ótimos de protocolo padrão. Obteve-se a membrana de fibroína e, em seguida, ela foi caracterizada por análises físico-química investigando a superfície dessa membrana. As análises realizadas foram as de espectroscopia por infra-vermelho (FTIR), Análise termogravimétrica (TGA), Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Análise por modelagem também foi realizada a partir do Programa ANSYS. Os resultados mostraram ser possível a obtenção do filme de superfície em membrana de fibroína.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação das membranas de fibroína

Uma cobertura de superfície da proteína fibroína na forma de semicristais de micropartículas dispostas em glóbulos quando usado o processo reverso de transformação de estado da matéria. Isso só foi possível devido ao uso de um liofilizador (Liobras L101). Neste caso obtém-se o extrato puro de fibroína obtidos a partir da extração de casulos do bicho da seda. Em etapa normal do processo de liofilização consegue-se passar do estado da matéria sólido congelado diretamente para o estado sólido seco sem passar pelo estado líquido evitando assim a etapa crítica de “shrinked” onde corre muita perda de líquido durante a etapa intermediária, e com isso há uma contração significativa do polímero, o liofilizar permite a mudança do estado da matéria indo do sólido congelado para o sólido seco sem passar pela etapa líquida, garantindo assim a preservação das medidas das amostras sem alteração de dimensão. Neste caso, obtemos o extrato puro

de fibroína obtido de casulos do bicho da seda, com protocolo específico e dispostos comercialmente. Em seguida alíquotas do extrato são armazenadas em tubos FALCON (5 mL) por dois dias em freezer. Em seguida as alíquotas em gelo são inseridas nos suportes de vidro do liofilizador denominadas maminhas, e, uma rampa específica pré-estabelecida em regime protocolar prévio é acionada. A etapa de liofilização é programada para 48 horas e a temperatura do ciclo permanece a -50°C . Em seguida o ciclo de liofilização se processa por 2 dias consecutivos. As amostras são secas em estufa a 50°C por 5 dias consecutivos. Após o término do processo, as amostras são armazenadas em dessecador. Após a obtenção da fibroína na forma de sólido seco, a mesma é pré-aquecida a 50°C e uma pasta é formada. A pasta é pincelada e pulverizada sobre um substrato polimérico inerte. Após esta etapa a mesma é seca à estufa a 38°C por 5 dias até a aplicação. Assim, com a obtenção de cristais sólidos de fibroína e após um pequeno aquecimento em estufa forma-se uma massa pastosa na consistência de uma tinta grossa. Até conseguirmos parâmetros aceitáveis no laboratório, levamos em média 3 meses Assim elas foram pulverizadas em substrato inerte e obtidas previamente e, a estes foram pinceladas em toda a superfície da membrana com um pincel estéril. Em seguida as membranas são secas em estufa em temperaturas abaixo de 50°C .

A membrana obtida foi caracterizada por Microscopia de varredura (MEV), Análise termogravimétrica (TGA), Análise Raman, espectroscopia do infra-vermelho (FTIR), Difração dos Raios X (DRX), Microscopia de Força Atômica (AFM). Resultados prévios mostram a obtenção da membrana de fibroína com a presença de microporosidades denominadas particularmente para esta proteína como glóbulos que são estruturas que causam irregularidades na superfície como investigadas pelo MEV e AFM e que poderiam favorecer a interação celular. As análises de TGA mostram que a perda de massa das membranas ocorreu a 200°C e isso ocorreu em todas as condições avaliadas. Ajustes em relação a hidrofília a longo prazo ainda devem ser realizados. Dessa maneira, a membrana de fibroína foi obtida e com grande perspectiva de aplicação futura.

2.2 A obtenção da fibroína desidratada por processo de Liofilização

A liofilização é o método mais comumente utilizado para a preparação de proteínas desidratadas, as quais devem apresentar estabilidade adequada por longo período de armazenagem em temperaturas ambientes (Tattini, 2006). Sendo assim, este método desenvolvido é inovador pois diminui a etapa de formação de hidrogéis e manter o formato desejável e melhor controle do processo durante a fase de preparação dos arcabouços (scaffolds) (Araújo, 2018). Obteve-se o extrato da fibroína obtida do casulo de seda, sendo que no nosso caso foi obtido comercialmente, congela-se em tubos Falcon a parte líquida por mais de 1 dia. Em seguida, tira-se imediatamente e leva-se ao liofilizador por 2 dias consecutivos obtendo assim a proteína seca na forma de cristais, de aspecto pré-pastoso.

2.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada a fim de identificar rugosidade de superfície e estrutura topográfica e possíveis concavidades e glóbulos de superfície. As amostras de membrana de fibroína foram metalizadas em um metalizador marca Emitech, modelo K550X, sob corrente de 50 mA por 180 s. O MEV apresenta detector de elétrons secundários (SEM IVO MA 10 Zeiss UFF Volta Redonda). Os parâmetros de operação utilizados foram voltagem de 20kVa 21.24kV, WD de 12mm e distância de trabalho de 14-15mm. Alguns recobrimentos de fibroína feitos por diferentes técnicas têm sido realizados em diferentes ensaios apresentados à Literatura, mas poucos conseguem obter um recobrimento satisfatório (Yamamoto, 2014).

2.4 Análise Termogravimétrica da membrana de Fibroína

As membranas de fibroína, bem como o extrato líquido obtido comercialmente usado como matéria prima base foram analisados no equipamento de Termogravimetria (TGA) cujo equipamento se encontra localizado na Pós-Graduação em Engenharia de Volta Redonda-UFF no equipamento SDT-600 (Steel Dragon, Mayangone, Myanmar). A amostra de membrana foi analisada em uma faixa de 25°C a 1000°C no ar e à uma taxa de aquecimento de 15 °C. As isotermas foram desenhadas para determinar a perda de massa. Sabe-se que o TGA é amplamente utilizado para avaliar degradação, desidratação, inchaço e perda de massa.

2.5 Análise de Difração de raios-X (DRX)

As análises de DRX foram usadas para caracterizar as fases presentes e a cristalinidade da membrana de fibroína obtida. As análises foram realizadas no laboratório de DRX do Instituto de Física de Niterói UFF. As análises foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Advance com fonte de radiação Co-K α , acessórios de medição capilar, spinner e um detector rápido LynXeye. As análises foram realizadas em uma faixa de varredura de 10 a 80 ° com passo de 0,02°, 0,5 s para cada passo e 15 rpm para a rotação do porta-amostra.

2.6 Modelagem da membrana de fibroína feita por ANSYS R 19.1 (student free))

A partir das propriedades mecânicas obtidas na literatura foi realizada uma simulação mecânica estática estrutural de deformação com a aplicação de uma força longitudinal de 1000 N em uma extremidade e um suporte fixo na extremidade oposta usando análise no programa ANSYS R 19.1.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Obtenção da membrana de fibroína

Foi possível obter a membrana de fibroína pela técnica da liofilização, seguida de aspersão sobre o substrato prévio de polímero inerte e secagem em estufa em períodos determinados. O aspecto obtido das membranas biológicas de fibroína pode ser observado abaixo, de coloração marrom acastanhado como visualizado na Figura 1 abaixo.



Figura 1: Membrana de Fibroína

3.2 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

Podemos analisar no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Obteve-se uma membrana com conformação estável e morfologia na forma de glóbulos. Foi possível avaliar a superfície topográfica da membrana e identificar um revestimento relativamente homogêneo. A proteína fibroína é disposta de maneira pura como sintetizada e processada no liofilizador e após ciclos de secagem na estufa e sua estrutura de superfície se faz presente em arranjo denominados glóbulos de superfície, estes, estando presentes em toda sua extensão de área de superfície como podemos perceber na análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Estes aspectos topográficos propiciam a presença de microporosidades, além do próprio fato da fibroína ser uma proteína biológica constituindo assim a biomembrana propriamente dita, favorecendo assim a biocompatibilidade, interação com o meio e ausência de aspectos citotóxicos.

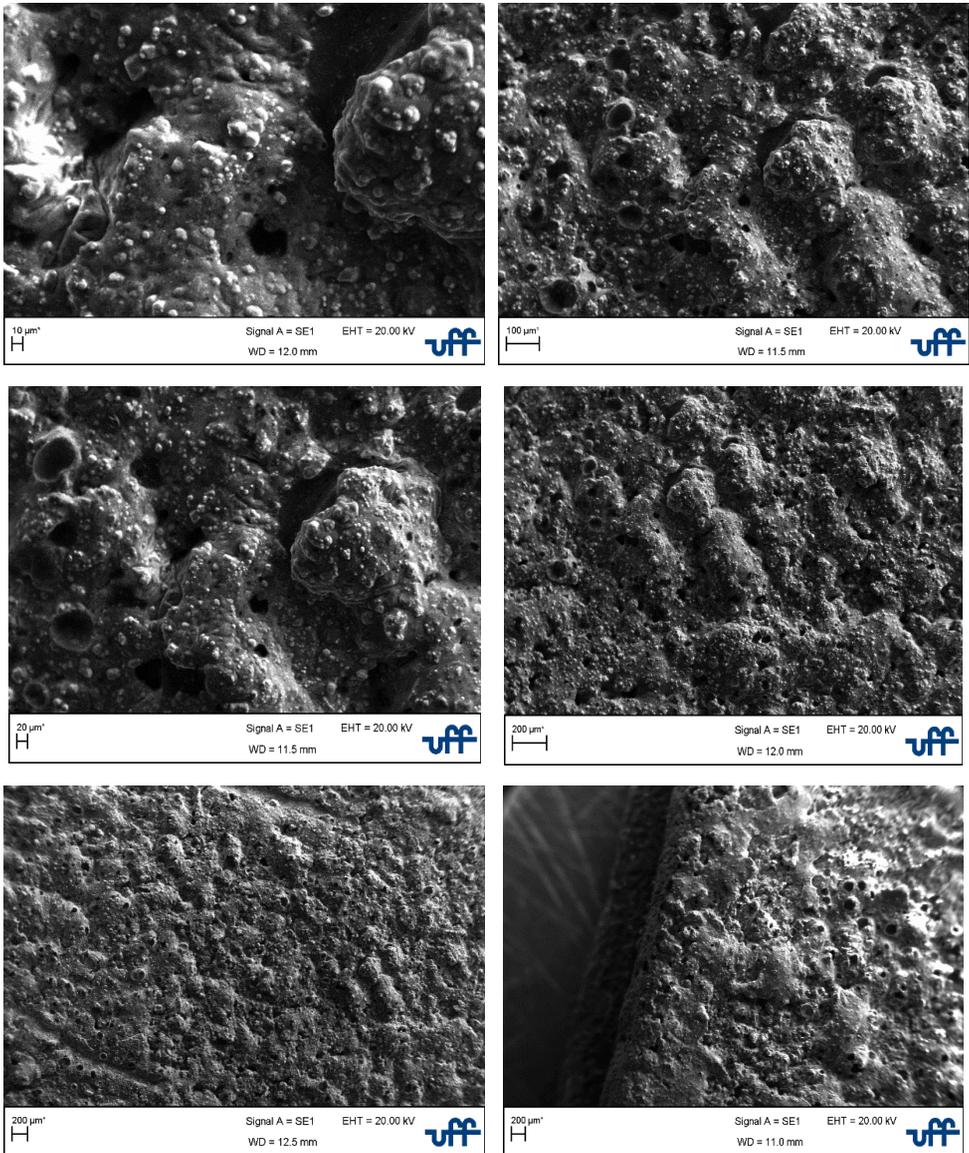


Figura 2: Análise de Microscopia eletrônica de varredura das membranas de Fibroína obtidas a partir do método proposto.

Dessa maneira, obtemos os filmes de proteína ainda que não da espessura esperada, mas a caminho de uma cobertura de superfície homogênea de fibroína, dispostas na forma de preenchimento da proteína fibroína na superfície em topografia de relevo rugoso e com aspectos de superfície do MEV sob formação de glóbulos no aspecto de superfície e capaz de revestir todo o substrato de superfície. Este aspecto no geral favorece a biocompatibilidade.

3.3 Análise termogravimétrica (TGA) das membranas obtidas de fibroína

A análise termogravimétrica (TGA) possibilita determinar continuamente a massa da amostra durante a aplicação de uma taxa de aquecimento e, com isso, a observação contínua do ponto ou faixa referencial em que ocorre a perda de massa e também quantificá-la em função do percentual dessa perda de massa. A TGA é assim muito usada para avaliar a degradação, desidratação, grau de intumescimento (inchimento higroscópico) e perda de massa. A partir da primeira derivada dessas curvas podemos prever fenômenos como o início ou o término dos processos. Durante a etapa do processo, pode-se notar que a perda de massa que ocorre na faixa de 25 a 50°C. A perda de massa também foi avaliada, neste caso a perda de massa da fibroína foi aferida primeiramente em seu estado líquido “in natura” e, em um segundo momento em seu estado sólido já na forma de membrana onde a perda de massa da membrana de fibroína ocorreu na faixa 200°C, faixa um pouco maior que o estado líquido que ocorreu na faixa de 150 °C como podemos observar na Figura 3 abaixo. A perda de massa da fibroína na forma de revestimento de superfície da membrana ocorreu na faixa de 200°C. estes estudos corroboram os estudos de Polak (2010) em um dos primeiros estudos no Brasil a respeito de fibroína.

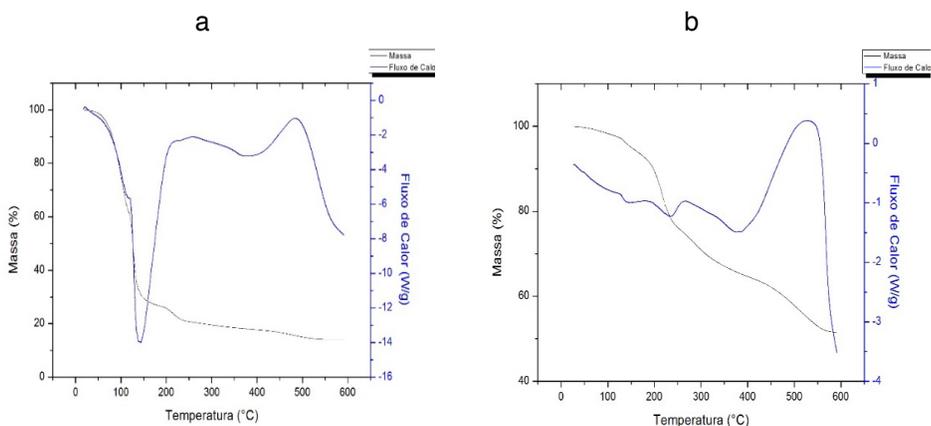


Figura 3: Análise Termogravimétrica (TGA) da proteína fibroína: a) quando ainda no estado líquido da matéria e b) quando no estado sólido da matéria\ como revestimento da membrana

3.4 Análise da membrana de fibroína por espectroscopia Raman

De acordo com esta metodologia inovadora que está sendo usada para identificar os padrões da fibroína por meio da criação de bancos de dados foi possível obter a técnica por meio de identificações dos padrões estudados em todo o mundo. Nossos resultados ainda demonstram haver problemas na determinação dos padrões talvez devido as interferências

ainda presentes na interação do laser diretamente na superfície da membrana de fibroína. Obtemos o sinal de fluorescência das amostras de fibroína estando os picos na faixa de 300, 450 e 700.

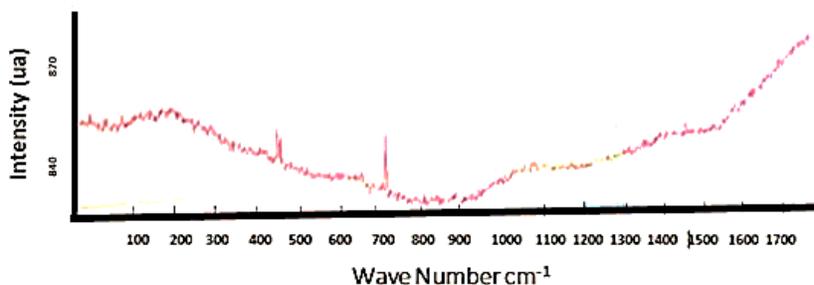


Figura 4: Espectro Raman inicial inferindo apenas fluorescência

A espectroscopia Raman tem se mostrado uma ótima ferramenta na Indústria farmacêutica pela facilidade, rapidez e monitoramento de incontáveis grupamentos químicos. É uma técnica altamente sensível, e por enquanto ainda estamos estabelecendo os padrões da membrana fibroína nos nossos bancos de dados.

3.5 Análise de DRX

As análises de DRX foram usadas para caracterizar as fases presentes e a cristalinidade da membrana de fibroína obtida mostrou um material com cristalinidade significativa estando o pico principal próximo a 37 no espectro o que demonstra significativa presença de fibroína na superfície da membrana, demonstrando assim pico característico da proteína fibroína como podemos visualizar na Figura 5 abaixo. As análises foram realizadas no laboratório de DRX do Instituto de Física de Niterói UFF.

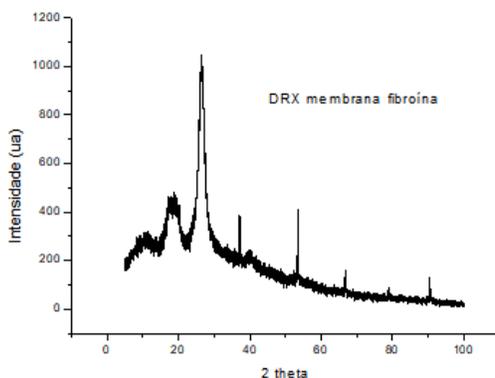


Figura 5: Análise de DRX obtido da membrana de fibroína

3.6 Modelagem da Membrana da Fibroína

Uma espessura ideal da membrana de fibroína foi tomada com base nos estudos de Bexiga, 2014 com dimensões e valores padrão tomadas a partir da tabela abaixo. Tomando as dimensões laterais e espessura média da membrana dimensões assim iremos simulamos as dimensões usando a modelagem por meio do software ANSYS 19.1.

membrana seca	espessura (mm)				massa (g)	diâmetro(mm)			
	1	2	3	média espessura		1	2	3	média D
1	0,03	0,04	0,04	0,04	0,1136	94,00	93,00	95,00	94,00
2	0,03	0,03	0,03	0,03	0,1101	94,00	94,00	94,00	94,00
3	0,03	0,03	0,04	0,03	0,1120	94,00	92,00	93,00	93,00
4	0,03	0,04	0,03	0,03	0,1144	92,00	94,00	95,00	93,67
Total				0,03	0,11				93,67

	espessura	massa (g)	diâmetro	área (cm ²)
média	0,033	0,113	93,667	688,728
variância amostra	0,000	0,000	0,167	35,915
desvio	0,002	0,002	0,408	5,993
nível de confiança	0,003	0,002	0,462	6,782
IC _{95%}	0,03±0,003	0,11±0,002	93,67±0,46	688,73±6,78
n	4	4	4	4

Tabela 1 Parâmetros usados na modelagem da membrana fibroína a partir dos estudos de Bexiga (2014)

A partir dos resultados obtidos por esta modelagem é possível verificar na Figura 6 abaixo as análises de deformação que realizadas pelo mesmo programa (Software de elementos finitos Acadêmico\student free).

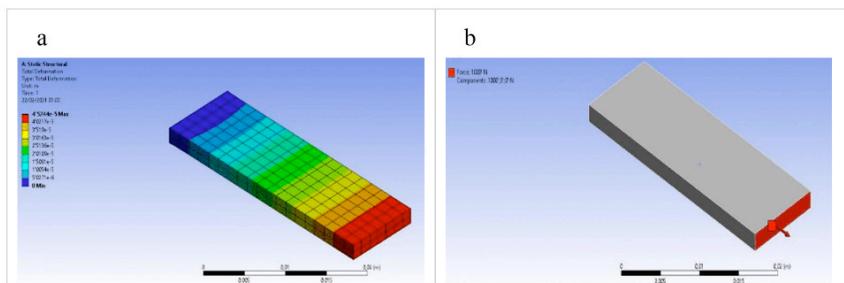


Figura 6: Modelagem a partir das propriedades mecânicas obtidas da membrana de fibroína.

Na figura 6a (perfil de deformação da membrana de fibroína) na figura 6b apresenta a simulação em carregamento de 1000N sob suporte metálico

Baseado na geometria pré disposta nos ensaio experimentais obtidos da literatura

foi possível similar o comportamento de deformação em tração da membrana de fibroína. Os resultados mostraram uma deformação máxima de 0,04mm a partir do carregamento longitudinal de 1000 newtons em uma extremidade da membrana, com a extremidade oposta em condição de suporte fixo. Os resultados obtidos da membrana de fibroína também estão de acordo com os estudos de Moraes (2010).

4 | CONCLUSÃO

Nossos resultados iniciais demonstram ser possível obter a membrana de fibroína para aplicação em regeneração óssea guiada (RGO) em defeitos críticos de tecidos ósseos, entretanto ensaios de otimização entre os parâmetros ideais em relação aos parâmetros obtidos. Foi possível obter a membrana de fibroína por meio do uso do processo de liofilização, convertendo o estado líquido da fibroína extraída do casulo do bicho da seda para semicristalitos sólidos como recobrimentos de superfície do material sintetizado perfazendo o revestimento das membranas de fibroína. As técnicas de caracterização físico-química demonstraram ser possível caracterizar as amostras no seu ponto chave em todos os parâmetros checados por meio do uso das análises realizados, sendo que o MEV demonstrou a obtenção de uma topografia favorável, já análise termogravimétrica (TGA) mostrou a perda de massa na faixa de 200°C e o pico da fibroína como grupamento químico foi identificado pela metodologia Raman.

ACKNOWLEDGMENTS

Os autores agradecem à CAPES\PNPD pelo suporte financeiro e aos Programas de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFF-Volta redonda e COPPE\UFRJ pelas análises. Agradecemos ao laboratório de DRX do Instituto de Física da UFF de Niterói.

CONFLICTS OF INTEREST

“The authors declare no conflict of interest.”

REFERÊNCIAS

Aciari, J. R.F., **Preparação de micropartículas de fibroína da seda calcificadas**. Dissertação de mestrado do programa Interunidades Bioengenharia da escola de Engenharia de São Carlos da Faculdade de Medicina de ribeirão preto. Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo\USP, 2013.

Araújo, L. C. P., Júnior, J. M. O., Aranha, N., **Síntese e caracterização de scaffolds de fibroína**, *Matéria*, V. 23., 4., 2018, <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620180004.0546>.

Arunkumar, K. P. Muralidhar Metta & J. Nagaraju “**Molecular phylogeny of silkmoths reveals the origin of domesticated silkmoth, Bombyx mori from Chinese Bombyx mandarina and paternal inheritance of Antheraea proylei mitochondrial DNA**”. *Molecular Phylogenetics and Evolution*. 40 (2): 419–427., 2006.

Bexiga, N.M., **Preparo e avaliação comparativa das propriedades físico-químicas de hidrogéis de seda com conteúdo variado de serina obtidos a partir dos cloretos de cálcio e lítio em sistemas distintos de solventes**, Universidade de São paulo\USP, dissertação de mestrado faculdades de Ciências farmacêuticas, 2014.

Freire, R. A., Assunção de Jesus, M. A., Rocha, I. A., Andrade, G. S., Lima, P. A, **Preparação e caracterização de diferentes composições de enxertos 3D à base de Quitosana e fibroína para regeneração óssea guiada**, os desafios contemporâneos para a sustentabilidade e equidade em saúde, CIE. De Enfermagem., v. 1.,m. 1, 2017.

Grínia, M., Marisa, N., Beppu, M., **Preparação e caracterização mecânica de membranas porosas e densas de fibroína de seda**, UNICAMP, departamento de Termofluidodinâmica, 8º Congresso brasileiro de polímeros.

Kundu, B., Rajkhowa, R., Kundu, S.C., Wang, X., **Silk fibroin biomaterials for tissue regenerations**, *Advanced Drug delivery reviews*, V. 65, pp. 457-470, 2013.

Koh, L, Cheng, Y, teng, C, Xian-JunLoh, Low, M., **Structures, mechanical properties and applications of silk fibroin materials, progress in polymer**, V. 46, pp.86-110, 2015.

Yamamoto, S., Okamoto, H., Asakura, T., **Rapid endothelialization and thin luminal layers in vascular grafts using silk fibrin**, *Journal of Materials Chemistry B* 4(5), 2014.

Moraes, M. A., **Obtenção e caracterização de blendas e compósitos poliméricos de fibroína de seda e alginate de sódio**., Dissertação de Mestrado à Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas\Área de concentração de Engenharia de Processos, UNICAMP, 2010.

Polak, R., **Preparação, avaliação físico-química e biológica *in vitro*, de pericárdio bovino conjugado fibroína de seda\quitosana via liofilização e irradiação**, Universidade de São Paulo-USP, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Dissertação de mestrado, 2010.

Tattini, V., Parra, D. F., Pitombo, R. N. M, **Influência da taxa de congelamento no comportamento físico-químico e estrutural durante a liofilização da albumina bovina**, *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*; *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 42, n.1, 2006.

SOBRE OS ORGANIZADORES

HENRIQUE AJUZ HOLZMANN - Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Graduação em Tecnologia em Fabricação Mecânica e Engenharia Mecânica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Mestre em Engenharia de Produção pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná Doutorando em Engenharia e Ciência do Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Trabalha com os temas: Revestimentos resistentes a corrosão, Soldagem e Caracterização de revestimentos soldados.

JOÃO DALLAMUTA - Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Graduação em Engenharia de Telecomunicações pela UFPR. MBA em Gestão pela FAE Business School, Mestre em engenharia elétrica pela UEL. Doutorando em Engenharia Espacial pelo INPE.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Aciação elétrica 111, 119
Aço inoxidável 28, 63, 64, 68, 74, 111, 112, 113
Aços ARBL 1, 2
Ambientes agressivos 76, 89

B

Bambu 164, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172
Blindagem balística 120

C

Cicatrização 67, 174, 175, 181, 182
Coloração 92, 93, 94, 95, 96, 176, 179, 193
Compactação 133
Compósito 120, 122, 123, 124, 125, 130, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 172
Corrosão 64, 69, 70, 71, 73, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 92, 93, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 109, 110, 200

E

Efeito memória 40, 41, 47, 51, 58, 59, 60, 61
Esponjas de poliuretano 151

F

Fadiga 63, 64, 69, 70, 71, 72, 73, 74
Fibras 153, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 172, 173, 189
Fibroína 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199

I

Impacto 24, 120, 121, 122, 124, 129, 130, 134, 138, 139, 141, 144, 145, 146, 149, 156, 164

L

Liofilização 187, 188, 190, 191, 193, 198, 199

M

Membranas 174, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 184, 185, 186, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 198, 199
Metálica 16, 79, 100, 102, 118, 165

Microdureza 1, 2, 4, 5, 7, 8, 14, 16, 19, 20, 22, 23, 26, 28, 29, 31, 34, 40, 42, 47, 56, 57, 58, 59, 63

Microestrutura 2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 12, 13, 14, 15, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 39, 42, 46, 50, 59, 65, 149

MIG 14, 15, 16, 17, 27, 28

O

Óleo de rã 174, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 184

Óxido de Ti 92

P

Penetração de solda 14, 25, 26

Prótese femoral 63

Q

Quitosana 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 183, 184, 185, 186, 199

R

Recuperação 40, 41, 47, 48, 58, 59, 60, 111, 113, 116, 117, 118, 119

Redução 9, 3, 6, 7, 40, 48, 51, 58, 59, 60, 67, 100, 111, 112, 113, 117, 118, 133, 139, 141, 149

Remoção de óleo 151

Resíduos 107, 111, 112, 119, 151, 160, 166, 175

Resíduos siderúrgicos 111

Resina 164, 167, 169, 170, 172

Revestimento acrílico 76

Rota térmica 133

Rugosidade 79, 92, 94, 95, 96, 97, 98, 154, 155, 192

T

Temperatura 3, 15, 23, 24, 26, 30, 32, 35, 41, 46, 47, 48, 49, 51, 54, 76, 85, 97, 102, 103, 114, 116, 122, 123, 133, 135, 136, 137, 138, 139, 156, 166, 167, 169, 176, 177, 178, 185, 191

Tintas 76, 77, 78, 79, 85

Tratamento criogênico 40, 41, 48, 59, 60

Tratamento de esgoto 100, 102, 106, 109, 110

Engenharia de Materiais e Metalúrgica: Tudo à sua Volta

2

-  www.atenaeditora.com.br
-  contato@atenaeditora.com.br
-  [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
-  www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Engenharia de Materiais e Metalúrgica: Tudo à sua Volta

2

-  www.atenaeditora.com.br
-  contato@atenaeditora.com.br
-  [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
-  www.facebook.com/atenaeditora.com.br