



XX CONGRESSO DOS  
ESTUDANTES DE CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS  
DO MERCOSUL  
SÃO CARLOS - 2018

# ANAIS XX CECEMM 2018



22 a 28 de  
julho de 2018

Para mais informações, acesse:

<http://xxcecemm.com.br>

# **XX CECEMM 2018**

**XX Congresso dos Estudantes de Ciência e Engenharia de  
Materiais do MERCOSUL**

## **ANAIS**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - SP  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – CAMPUS SÃO CARLOS - SP**

**Agosto 2018**

# **XX Congresso dos Estudantes de Ciência e Engenharia de Materiais do MERCOSUL**

**ISBN – “*aguardando número*”**

## **Professores Orientadores**

---

**Prof Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa**

Representante DEMa – UFSCar

**Profª Dra. Vera Lúcia Arantes**

Representante SMM – USP

## **Comissão Organizadora**

---

**Rafaela de Godoy**

Presidente do Congresso

**André L. Cortada**

Secretário geral

## **Diretoria**

---

**Marcelo Diego M. A. Fernandes**

Diretor Administrativo

**Camila Arana**

Diretora Científica

**Gustavo Moreno**

Diretor Operacional

**Lucas Varoto**

Diretor Acadêmico

**Gabriel Silveira**

Diretor de Eventos

**Ricardo Felipe Lancelotti**

Diretor Financeiro

**Otávio H. Nery**

Diretor de Infraestrutura

**Letícia Cursini**

Diretora de Logística

**Francisco Marques W. Campos**

Diretor de Marketing

**Lucas M. Martini**

Diretor de Patrocínio

**Conselho:**

---

Bráulio Oliveira  
Eric Spósito  
Gustavo Contin de Melo  
Nicole Teodoro

**Comissão Organizadora:**

---

Bianca Caroline A. Felipe  
Felipe Soares Nascimento  
Lia Kim Rodrigues  
Paola Cristina Barbosa  
Kenji M. B. Rosa  
Guilherme Blanco  
Henrique Bueno von Ancken  
Marina B. de Almeida  
Guilherme Poy  
Laís Lança  
Maria Carolina Faleiros  
Yan Perin  
Adrielle L. Ricarte  
Douglas Borges  
Maraísa Alves dos Santos  
Pedro Olmos Morandi  
Vitor Bergamaschi  
Beatriz de Goes Foschiani  
Isadora G. Corradine  
Julia Florez Ablan  
Lucas A. Da Silva  
Quézia F. Miessa  
Ana Beatriz Gombio Rocha  
Bruno B. Corona  
Caio M. Ferreira  
Lucas P. da Silva  
Rafael L. Pinhal

## **Comitê Científico (seleção e aprovação de trabalhos):**

---

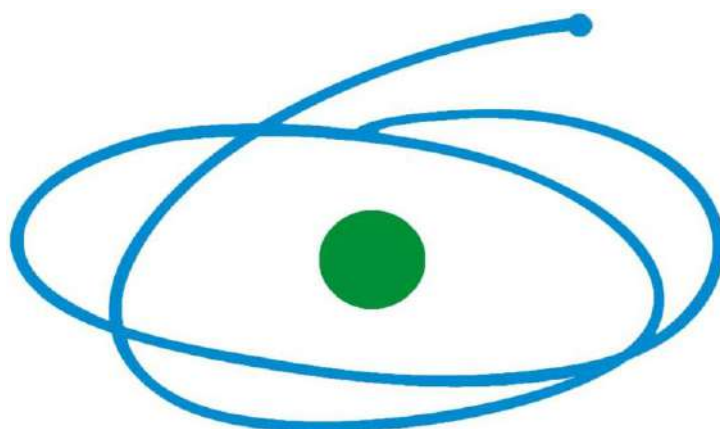
<b>INTEGRANTE</b>	<b>UNIVERSIDADE</b>
Alessandra de Almeida Lucas	UFSCar
Andrea M. Kliauga	UFSCar
Carolina Lipparelli Morelli	UNIFEI
Conrado Ramos Moreira Afonso	UFSCar
Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza	UFSCar
Eduardo Bellini Ferreira	USP
Francys Kley Vieira Moreira	UFSCar
Guilherme Zepon	UFSCar
José Ricardo Tarpani	USP
Juliano Marini	UFSCar
Leonardo Sant'Ana Gallo	UFLA
Luis Cesar Rodriguez Aliaga	UERJ
Marcia Cristina Branciforti	USP
Marcio Raymundo Morelli	UFSCar
Mario Godinho	UFG
Oscar Balancin	UFSCar
Pedro Iris Paulin Filho	UFSCar
Piter Gargarella	UFSCar
Ricardo Floriano	UNICAMP
Rodolfo Fosrer Klein Gunnewiek	UNIFAL

## **Comitê Avaliador (avaliação dos trabalhos apresentados):**

---

<b>INTEGRANTE</b>	<b>UNIVERSIDADE</b>
Adriana Marcela Nieto Munoz	UFSCar
Alessandro Fernandes	USP
Ana Clara Lancarovici Alves	USP
André Luís Marcomini	UFSCar
Antônio Lourenço Batista de Souza	UFSCar
Cesar Adolfo Escobar Claros	UFSCar
Cesar Augusto Gonçalves Beatrice	UFSCar
Claudio Shyinti Kiminami	UFSCar
Cristie Luis Kugelmeier	UFSCar
Daniel Roberto Cassar	UFSCar
Eduardo Henrique Backes	UFSCar
Flávia Contartesi	UFSCar
Francys Kley Vieira Moreira	UFSCar
Gabriel Hitoshi Asato	UFSCar
Gisele Guimarães dos Santos	UFSCar
Gualter Silva Pereira	USP
Guilherme Yuuki Koga	UFSCar
Jairo Felipe Ortiz Mosquera	UFSCar
José Benedito Marcomini	USP
José Luis Hideki Sakihama Uehara	USP
Kethlinn Ramos	UFSCar
Leonardo Pacheco Wendler	UFSCar
Leonardo Sant'Ana Gallo	UFLA
Lucas Barcelos Otani	UFSCar
Marco Aurélio Liutheviciene Cordeiro	UFSCar
Marília Sônego	UFSCar
Miguel Yesid Hernandez Sanchez	UFSCar
Murillo Romero da Silva	UFSCar
Ricardo Tadeu Aureliano Junior	USP
Samuel da Silveira Martins	USP

*Agradecimentos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES.*



**C A P E S**

## ESTUDO DO EFEITO DE ADIÇÃO DE CÉRIO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Ce) EM MEIO ALCALINO

G. E. O., Blanco<sup>1</sup>  
L. F. S., Baroni<sup>2</sup>  
C. A. D., Rovere<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, graduando, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. guilhermedublanco@gmail.com.

<sup>2</sup> Engenharia de Materiais, doutorando, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. felipe.baroni@ppgcem.ufscar.br.

<sup>3</sup> Química, professor doutor, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. rovere@ufscar.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** liga com efeito de memória de forma; corrosão; concreto; meio alcalino; cério.

### 1. INTRODUÇÃO

Desde a descoberta do efeito de memória de forma (EMF) em ligas Fe-Mn-Si no início dos anos 1980, esses novos materiais têm despertado a atenção de pesquisadores do mundo inteiro, pois combinam baixo custo de produção, excelente trabalhabilidade e boa soldabilidade. Nessas ligas ferrosas, o EMF está associado à transformação martensítica ( $\gamma \rightarrow \epsilon$ ) induzida por deformação e à sua reversão durante o aquecimento. No desenvolvimento dessa nova classe de materiais, muito esforço tem sido realizado na tentativa de melhorar o EMF como também no desenvolvimento tecnológico de ligas com melhores propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Nesse sentido, novas ligas Fe-Mn-Si com adições de cromo (Cr), níquel (Ni), cobalto (Co), Cério (Ce) e outros elementos têm sido desenvolvidas. Esses materiais são chamados de ligas inoxidáveis com EMF e são candidatos em potencial à aplicação no acoplamento de tubulações sem solda em diversos ramos industriais, como nos segmentos de construção civil, químico, petroquímico, geração de energia e extração de petróleo e gás. No setor de construção civil, uma aplicação em potencial desses materiais é na protensão de estruturas de concreto por meio do EMF<sup>1-4</sup>. No entanto, como o desenvolvimento dessas ligas é relativamente recente, muitas das suas propriedades ainda são motivo de investigação, em particular a resistência à corrosão em ambientes fortemente alcalino (pH em torno de 13), como os encontrados no interior de estruturas de concreto armado. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é estudar o efeito da adição de Ce sobre o comportamento de corrosão eletroquímica de ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Ce) com EMF em soluções fortemente alcalinas com e sem a presença de cloretos.

### 2. METODOLOGIA

Os materiais estudados foram duas composições de ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Ce) com EMF, como apresentado na tabela 1.

**Tabela 1 - Composição química nominal das amostras**

Amostra	Fe	Mn	Si	Cr	Ni	Ce
1	67	14	5	9	5	-
2	69	14	4	9	4	0,06

A fim de se avaliar o EMF das amostras estudadas foram realizados ensaios



de dobramento com a amostra 2 e com uma liga adicional, que contém a mesma composição de 2, porém com menos cério (0,03). Chamaremos essa composição de “amostra 3”. Os corpos de prova utilizados nesse ensaio foram retirados por eletroerosão em dois sentidos diferentes, o da direção de laminação (H) e o transversal à laminação (V), a fim de se avaliar o efeito desse processamento quanto EMF e qual deles apresenta a melhor fração recuperada.

Para se analisar o comportamento eletroquímico das ligas estudadas, realizaram-se ensaios de polarização potenciodinâmica. A fim de simular como se comportaria o material quando aplicado em concreto o eletrólito utilizado foi uma solução cuja composição consta na tabela 2 que possui pH 14. Essa mesma solução foi dissolvida em uma parte de solução para nove partes de água destilada a fim de abaixar o pH para 13, que é equivalente ao do concreto. A adição de NaCl foi feita para avaliar o efeito na corrosão das ligas devido ao ataque dos íons cloreto.

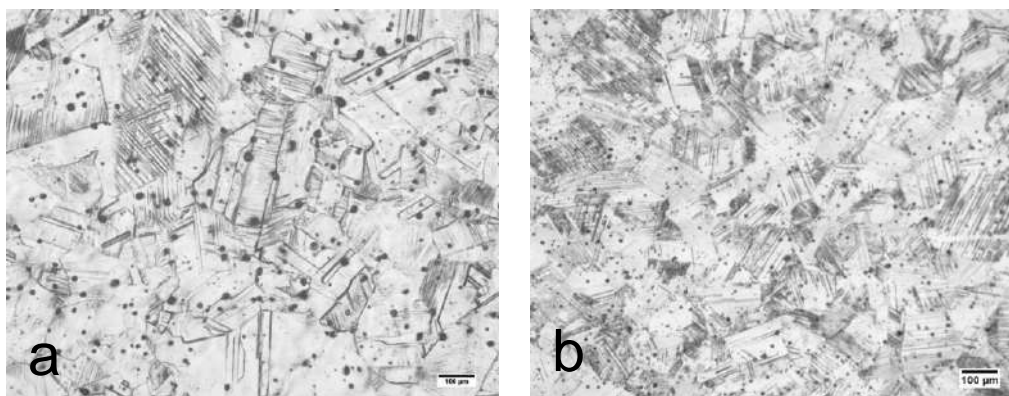
**Tabela 2 - Composição química das soluções**

Solução	Composição	pH
1	10 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,4 M KOH + 1 mM Ca(OH) <sub>2</sub>	14
2	10 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,4 M KOH + 1 mM Ca(OH) <sub>2</sub> + 0,6 M NaCl	14

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A figura 1 (a) apresenta uma micrografia ótica representativa da amostra 1 e (b) da amostra 2, nas quais é possível notar uma microestrutura composta por blocos de martensita-ε, grãos austeníticos e várias maclas.

**Figura 1: Imagens de MO da amostra 1 (a) e 2 (b)**



A tabela 3 a seguir mostra os resultados obtidos com o ensaio de dobramento para as amostras 2 e 3.

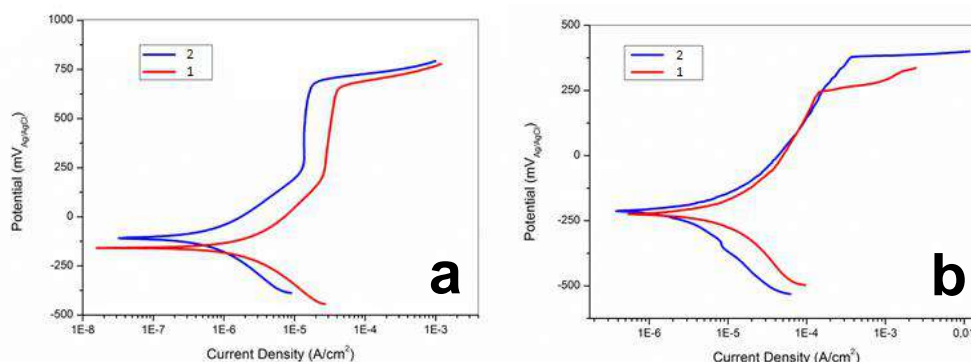
**Tabela 3 - Valores obtidos no ensaio de dobramento**

Amostra	$\theta_E$	$\theta_M$	$f_{MF} (%)$
2-V	31,3	123,0	82,7
2-H	26,3	113,0	73,5
3-V	30,5	118,0	78,9

3-H	21,3	116,5	73,4
-----	------	-------	------

Ao compararmos os valores de  $f_{MF}$  pode-se notar que o aumento de Ce não foi significativo para as amostras do tipo H. Contudo, para as amostras do tipo V, a composição contendo maior quantidade de Cério apresentou um aumento de 3,8% na fração recuperada. As corridas de polarização foram feitas em triplicatas e segue a compilação de dados para as amostras 1 e 2, tanto para solução 1 e 2.

**Figura 2: Curvas de polarização potenciodinâmica na solução 1 (a) e 2 (b)**



Para o meio contendo cloreto, foi possível notar que a adição de Ce propicia uma melhora significativa no potencial de pites das ligas. Além disso, pela tabela 4, podemos notar que houve uma diminuição nos parâmetros de corrosão com a adição de Ce na composição das ligas, indicando um aumento na resistência à corrosão no meio alcalino. A taxa de corrosão diminuiu substancialmente, em 1,078 mpy, corroborando com o esperado para o projeto.

#### 4. CONCLUSÃO

Nos ambientes fortemente alcalinos com e sem a presença de cloretos, a adição de Ce promove uma melhora significativa tanto no comportamento de corrosão generalizada como na resistência à corrosão localizada por pites. Além disso, o aumento de Ce na composição da liga aumentou a recuperação de forma no sentido transversal à laminação em 3,8%.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 5.1.: J. Otubo, DESENVOLVIMENTO DE LIGAS INOXIDÁVEIS COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA: ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO, Universidade Estadual de Campinas, 1996..
- 5.2.: H. Otsuka, M. Murakami, S. Matsuda, SHAPE MEMORY MATERIALS, IN PROCEEDINGS OF THE MRS INTERNATIONAL MEETINGS ON ADVANCED MATERIALS, vol. 9, 1988, p. 451.
- 5.3.: H. Otsuka, H. Yamada, T. Maruyama, H. Tanahashi, S. Matsuda, M. Murakami, EFFECTS OF ALLOYING ADDITIONS ON Fe-Mn-Si SHAPE MEMORY ALLOYS, ISIJ Int., vol. 30, no. 8, p. 674-679, 1990.
- 5.4.: B. C. Maji, C. M. Das, M. Krishnan, R. K. Ray, THE CORROSION BEHAVIOUR OF Fe-15Mn-7Si-9Cr-5Ni SHAPE MEMORY ALLOY, Corros. Sci., vol. 48, no. 4, p 937-949, 2006.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Ao DEMa UFSCar e à Pró-Reitoria de Pesquisa da UFSCar.

## RELAXAÇÃO ESTRUTURAL DE UM VIDRO SODA-CAL-SÍLICA

M. P. Cerruti<sup>1</sup>, R. F. Lancelotti<sup>2</sup>, D. R. Cassar<sup>3</sup>, E. D. Zanotto<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, graduanda, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. mayaracerruti@gmail.com.

<sup>2</sup> Engenharia de Materiais, graduando, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. lancelotti.r.f@gmail.com.

<sup>3</sup> Engenharia de Materiais, doutor, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, São Paulo, Brasil. daniel.r.cassar@gmail.com.

<sup>4</sup> Engenharia de Materiais, professor doutor, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, São Paulo, Brasil. dedz@ufscar.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** Vidro; Relaxação estrutural; Índice de refração; Viscosidade.

### 1. INTRODUÇÃO

O vidro é um material que se comporta como um sólido em temperatura ambiente, possuindo por exemplo, uma geometria bem definida. Porém, possui características de líquido, como a estrutura desorganizada. Isto é, suas moléculas não estão em seu estado termodinâmico de menor energia. Por este motivo, os vidros, mesmo em temperatura ambiente, estão constantemente relaxando, ou seja, tendendo a um estado termodinâmico de menor energia [1]. Sua altíssima viscosidade em baixas temperaturas torna o tempo de relaxação extremamente longo, o que os fazem se comportar como sólidos, embora eles não sejam sólidos verdadeiros, como os cristais, pois os vidros estão mudando sua estrutura constantemente. A este fenômeno de mudança estrutural espontânea dá-se o nome de relaxação estrutural [2].

Os vidros só existem em temperaturas abaixo de sua transição vítrea ( $T_g$ ), onde o tempo de relaxação do material torna-se maior do que o tempo de observação. Recentemente, Zanotto e Mauro [2] propuseram uma nova definição para esse material: “O vidro é um estado fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino da matéria condensada, que exhibe uma transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar-se.”

A relaxação estrutural pode ser acompanhada medindo qualquer propriedade em função do tempo em uma dada temperatura, pois com a relaxação, a estrutura do vidro muda, levando a uma mudança nas propriedades. O objetivo deste trabalho é testar o conceito de relaxação estrutural, assim como experimentos de relaxação via medidas de índice de refração com um vidro comum soda-cal-sílica (usados, por exemplo, em janelas, copos e garrafas) na temperatura de 793 K ( $T_g - 19$ ). No futuro, com mais dados em outras temperaturas, planejamos descobrir se a relaxação estrutural é controlada pela viscosidade de equilíbrio ou outra propriedade cinética.

### 2. METODOLOGIA

Neste trabalho, a propriedade utilizada para acompanhar a relaxação estrutural do vidro foi o índice de refração, que foi medido para o vidro comercial soda-cal-sílica, em 5 réplicas no comprimento de onda 546,1 nm, em um refratômetro da marca Carl Zeiss Jena, modelo Pulfrich-refraktometer PR2. O procedimento consistiu em, inicialmente homogeneizar a estrutura da amostra em uma temperatura conhecida (próxima de  $T_g$ ), por um tempo suficiente para a estrutura ficar relaxada nessa

temperatura (4 horas), a qual passou a ser a temperatura fictícia da amostra,  $T_f = 808$  K. Em seguida, intercalamos medidas de índice de refração com tratamentos isotérmicos em 793 K ( $T_f - 15$ ) por tempos pré-determinados, estimados para a relaxação em cada temperatura de interesse, combinando as Equações (1), (2) e (3) com dados de viscosidade deste vidro, com  $\beta(T) = 0,6$ , e  $G_\infty = 10$  GPa, até o valor do índice de refração se estabilizar, isto é, uma amostra totalmente relaxada.

Com o modelo de Kohlrausch - Equação (1) - obtivemos o fator  $\beta(T)$  e o tempo de relaxação característico do material,  $\tau_k(T)$ , que foi então utilizado na Equação (2) para calcular o tempo de relaxação médio,  $\tau_{méd}(T)$ . Por fim, esse parâmetro foi utilizado na Equação (3), com  $G_\infty = 10$  GPa para obter a viscosidade do material na temperatura estudada.

$$\phi(t, T) = \frac{p(t) - p_\infty(T)}{p_0(T_f) - p_\infty(T)} = \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_k(T)} \right)^{\beta(T)} \right] \quad (1)$$

$\phi$  é o parâmetro de relaxação, valendo 1 para um sistema não relaxado e 0 para um sistema totalmente relaxado,  $p$  é uma propriedade qualquer, que varia por causa da relaxação do material (como, por exemplo, o índice de refração),  $p_\infty$  é o valor da propriedade para um tempo muito longo, tendendo ao infinito,  $p_0$  é o valor da propriedade na temperatura fictícia, antes de um tratamento térmico,  $t$  é o tempo do experimento,  $\tau_k$  é o tempo de relaxação característico, podendo ser calculado pela Equação (2), e  $\beta(T)$  é um fator adimensional,  $0 < \beta(T) \leq 1$ .

$$\tau_k(T) = \frac{\beta(T) \tau_{méd}(T)}{\Gamma \left( \frac{1}{\beta(T)} \right)}, \quad (2)$$

onde  $\Gamma$  é a função gama. O tempo de relaxação médio,  $\tau_{méd}(T)$ , pode ser calculado, através de dados de viscosidade ( $\eta$ ), pela Equação (3).

$$\tau_{méd}(T) = \frac{\eta(T)}{G_\infty}, \quad (3)$$

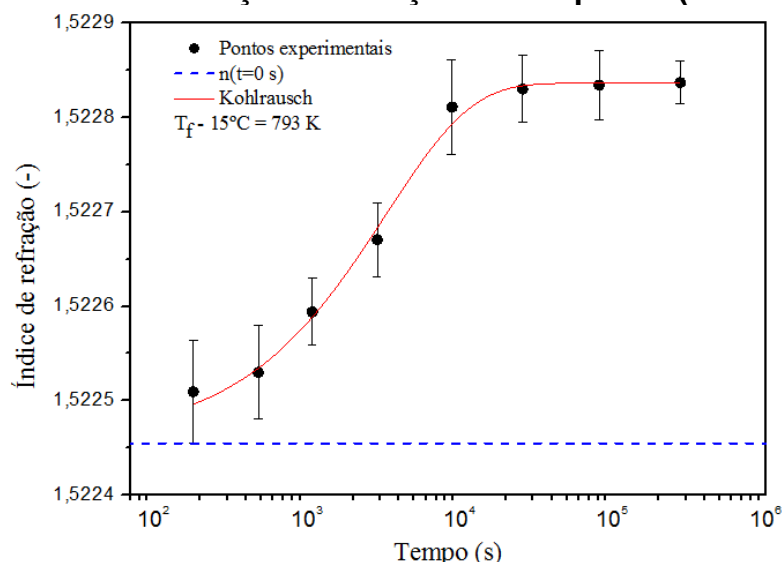
onde  $G_\infty$  é o módulo de cisalhamento medido a uma frequência infinita (que não depende de T). Para vidros silicatos, os valores reportados estão entre 10 e 30 GPa [1,3].

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A relaxação estrutural do vidro foi acompanhada pela variação temporal do índice de refração em  $T = 793$  K e está apresentada na Figura 1. A linha tracejada em azul marca a posição inicial do índice de refração, e a linha contínua em vermelho, é uma regressão obtida com o modelo de Kohlrausch, Equação (1), que forneceu os parâmetros  $\tau_k(T) = (3,3 \pm 0,3) \times 10^3$  s e  $\beta(T) = 0,78 \pm 0,07$ . Com esses valores, obtivemos o tempo médio de relaxação,  $\tau_{méd}(T) = (3,8 \pm 0,5) \times 10^3$  s, do qual calculamos a viscosidade,  $\log \eta(T) = 13,6 \pm 1,7$  Pa.s. É relevante notar que o valor obtido para a

viscosidade via relaxação estrutural é estatisticamente igual ao medido na mesma temperatura, em amostra do mesmo lote deste vidro, em um trabalho anterior, para a viscosidade de equilíbrio medida pela técnica de penetração,  $\log \eta(T) = 13,51$  Pa.s.

**Figura 1: Índice de refração em função do tempo em  $(T_f - 15) = 793$  K**



#### 4. CONCLUSÃO

O índice de refração mostrou-se uma técnica capaz de acompanhar a relaxação estrutural do vidro numa temperatura sub  $T_g$ . A alta sensibilidade do equipamento é um pré-requisito para acompanhar a relaxação estrutural, já que a mudança na propriedade medida é muito pequena, sendo, neste caso, na quarta casa decimal, e o refratômetro utilizado leva a incertezas apenas na quinta casa.

O valor da viscosidade obtido via relaxação estrutural concordou com o de viscosidade de equilíbrio, medido via penetração. Com a continuação deste trabalho, a relaxação estrutural será medida em outras temperaturas. Sendo possível determinar, de fato, se a relaxação estrutural descreve a viscosidade de equilíbrio ou a isoestrutural. Além disso, os dados serão utilizados para tentar resolver outro problema da ciência dos vidros, o Paradoxo de Kauzmann [4] e para recalcular, com mais precisão, o tempo de relaxação desse vidro em temperatura ambiente [1].

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZANOTTO, E. D. Do cathedral glasses flow? **American Journal of Physics**, v. 66, n. 5, p. 392–395, 1998.
- [2] ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490-495, 2017.
- [3] RICHET, P. Residual and configurational entropy: Quantitative checks through applications of Adam-Gibbs theory to the viscosity of silicate melts. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 10-12, p. 628–635, 2009.
- [4] KAUZMANN, W. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. **Chemical Reviews**, v. 43, n. 2, p. 219–256, 1948.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, processos: 2013/07793-6 (CEPID), 2015/20681-8 (RFL), e 2017/12491-0 (DRC).



# IDENTIFICAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DA FASE CRISTALINA FORMADA A PARTIR DA CRISTALIZAÇÃO CONTROLADA DO VIDRO METASSILICATO DE CHUMBO

R. F. Lancelotti<sup>1</sup>, D. V. Sampaio<sup>2</sup>, D. R. Cassar<sup>3</sup>, P. S. Pizani<sup>4</sup>, E. D. Zanotto<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, graduando, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. lancelotti.r.f@gmail.com.

<sup>2</sup> Física, doutor, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. davidvsampaio@gmail.com.

<sup>3</sup> Engenharia de Materiais, doutor, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, São Paulo, Brasil. daniel.r.cassar@gmail.com.

<sup>4</sup> Física, professor doutor, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. pizani@df.ufscar.br.

<sup>5</sup> Engenharia de Materiais, professor doutor, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, São Paulo, Brasil. dedz@ufscar.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** Vitrocerâmica; Metassilicato de chumbo; Espectroscopia Raman.

## 1. INTRODUÇÃO

O vidro é um material de estrutura não cristalina, em um estado fora do equilíbrio termodinâmico, que apresenta o fenômeno de transição vítrea ( $T_g$ ). A estrutura dos vidros é semelhante à do líquido super-resfriado (LSR) e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar-se [1]. Quando energia suficiente é fornecida a um material vítreo (em geral quando é aquecido entre  $T_g$  e a temperatura de fusão da fase cristalina,  $T_m$ ), o processo de cristalização se inicia. Se a cristalização é realizada de maneira controlada, o resultado final são denominados de materiais vitrocerâmicos.

O vidro metassilicato de chumbo (PS), estequiométrico, é composto por 50 %mol de PbO e 50 %mol de SiO<sub>2</sub>. A nucleação de cristais deste vidro é heterogênea, ou seja, a chance de nuclear cristais em regiões com maior energia (como riscos na superfície, bolhas ou partículas de impurezas) é significativamente maior que a chance de nuclear cristais nas demais regiões do material.

Estudos têm sido realizados a fim de entender o processo de cristalização do PS [2,3], importante para o desenvolvimento controlado de vitrocerâmicas e também no entendimento básico dos fenômenos de cristalização e difusão. A fase cristalina termodinamicamente estável deste material é a alamosita (Pb<sub>12</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>36</sub>). Porém, Smart e Glasser [4] reportam também duas outras fases metaestáveis de mesma composição, Low-PbSiO<sub>3</sub> e Hexagonal-PbSiO<sub>3</sub>. Uma vez que a estrutura cristalina formada durante a nucleação e posterior crescimento tem papel importante na termodinâmica desses processos, faz-se necessário um estudo mais detalhado sobre a formação de fases durante a cristalização do PS.

O processo usual de cristalização de vidros em laboratório leva à formação de cristais com tamanho da ordem micrometros. Uma técnica capaz de investigar estruturas dessa ordem é a espectroscopia Raman, que como qualquer técnica espectroscópica, é baseada na interação da radiação eletromagnética com a matéria. O fenômeno físico envolvido é o espalhamento inelástico de uma luz monocromática incidente, onde o espectro Raman é um registro de intensidade da radiação espalhada pela amostra em função da energia.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar via Espectroscopia Raman a fase

cristalina obtida a partir da cristalização controlada do vidro metassilicato de chumbo e possíveis transformações de fases.

## 2. METODOLOGIA

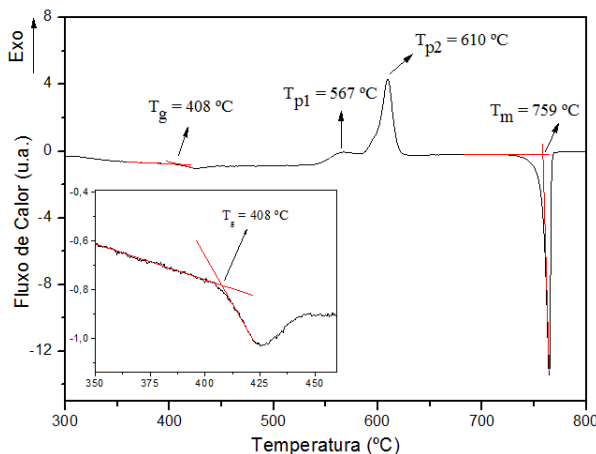
A composição vítrea de metassilicato de chumbo foi obtida em um forno de efeito Joule, utilizando cadinho de platina e agitação forçada constante com uma lâmina de platina. Após a fusão, o vidro foi recozido em  $(T_g - 30^\circ\text{C}) = 378^\circ\text{C}$  para aliviar tensões residuais. O material foi caracterizado termicamente via Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em um equipamento da marca Netzsch DSC404 com cadinho de platina, utilizando 10 mg da amostra em bulk, com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Uma amostra vítrea de PS com dimensões de aproximadamente  $(2,0 \times 2,0 \times 1,5)$  mm<sup>3</sup> foi desbastada e polida. A amostra foi tratada isotermicamente em  $514^\circ\text{C}$  por 50 minutos. A Espectroscopia Raman foi utilizada para estudar as fases cristalinas. A amostra foi analisada pontualmente em duas regiões: em um cristal isolado e em um aglomerado de cristais. O equipamento utilizado foi um espectrômetro HR800 Evolution Horiba, com um laser de comprimento de onda de 633 nm e potência de 1 mW. O espectro foi obtido em uma faixa de 5 a 1300 cm<sup>-1</sup>, com 5 acumulações de 90 s, em temperatura ambiente.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

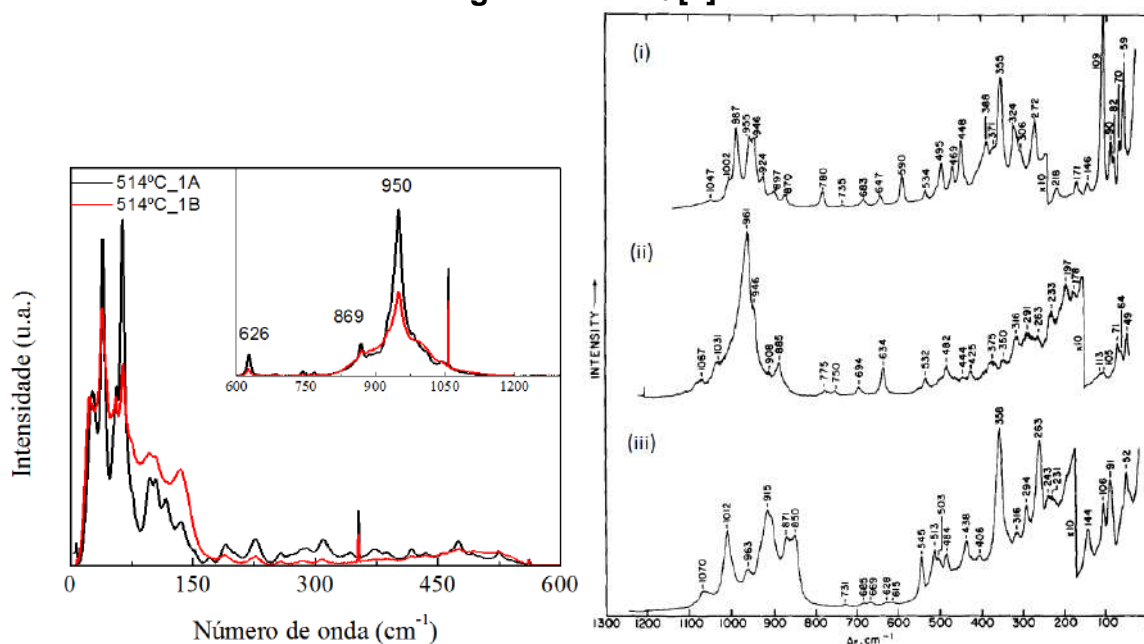
A Figura 1 mostra a curva de DSC do PS, após o recozimento. Além de determinar  $T_g$  e  $T_m$  do material, a medida apresenta dois picos exotérmicos, um de menor intensidade em  $567^\circ\text{C}$  e outro mais intenso em  $610^\circ\text{C}$ , característicos de processos de cristalização e/ou transformação polimórfica das fases do PS.

**Figura 1: Curva de DSC para as determinações das temperaturas características**



A Figura 2 (a) apresenta os Espectros Raman obtidos de duas regiões distintas (1A e 1B). A curva 1A representa o espectro de um aglomerado de cristais enquanto que 1B é de um único cristal embebido no vidro. Ambos os espectros são semelhantes, porém devido a uma maior densidade de cristais, os picos referentes à região 1A são mais definidos. Comparando os espectros obtidos com resultados da literatura [5], nota-se que a fase formada nessa temperatura de estudo é a metaestável Low-PbSiO<sub>3</sub> (Figura 2 (b)). De acordo com Smart e Glasser [4] a fase Low-PbSiO<sub>3</sub> é completamente convertida em alamosita após tratamentos térmicos acima de  $480^\circ\text{C}$ . Portanto, podemos inferir que os picos P1 e P2 presentes na medida de DSC, devem estar associados à formação da fase Low-PbSiO<sub>3</sub> e sua posterior conversão na fase termodinamicamente estável alamosita.

**Figura 2: Espectro Raman (a) experimental nas regiões 1A e 1B. (b) característico das fases cristalinas do PS (i) Alamosita; (ii) Low-PbSiO<sub>3</sub>; (iii) Hexagonal PbSiO<sub>3</sub> [5]**



Fonte: Furukawa (1979)

#### 4. CONCLUSÃO

A análise de DSC de um vidro de composição metassilicato de chumbo mostrou a presença de dois picos exotérmicos de transformação de fases, para os quais atribuímos ao fenômeno de cristalização e posterior transformação de fases, respectivamente. A partir da cristalização controlada do vidro em 514 °C, foi possível induzir a formação de monocristais na superfície. Os espectros Raman desses monocristais foram identificados como sendo da fase Low-PbSiO<sub>3</sub>. Portanto, a fase inicialmente cristalizada no PS nesta temperatura é a Low-PbSiO<sub>3</sub>.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490-495, 2017.
- [2] NEIMAN, T. S.; YINNON, H.; UHLMANN, D.R. Crystallization kinetics of lead metasilicate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 48, p. 393-403, 1982.
- [3] CASSAR, D. R. et al. Elemental and cooperative diffusion in a liquid, supercooled liquid and glass resolved. **The Journal of Chemical Physics**, v. 147, n. 1, p. 014501.1-10, 2017.
- [4] SMART, R. M.; GLASSER, F. P. Compound Formation and Phase Equilibria in the System PbO-SiO<sub>2</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 57, p. 378-382, 1974.
- [5] FURUKAWA, T.; BRAWER, S. A.; WHITE, W. B. Raman and Infrared Spectroscopic Studies of the Crystalline Phases in the System Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-PbSiO<sub>3</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 62, n. 7-8, p. 351-356, 1979.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, processos: 2013/07793-6 (CEPID), 2015/20681-8 (RFL), 2016/15962-0 (DVS) e 2017/12491-0 (DRC).



## INVESTIGAÇÃO DA CAPACIDADE DE FORMAÇÃO DE FASE QUASICRISTALINA DA LIGA RECICLADA $Al_{91}Fe_4Cr_3Ti_2$

L. M. Martini<sup>1</sup>, De Araujo, A.P.<sup>2</sup>, L. Micheloti<sup>1</sup>, C.S. Kiminami<sup>1,2</sup>, e P.  
Gargarella<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São  
Carlos, Rod. Washington Luis Km 235, 13565-905, São Carlos, Brasil.

<sup>2</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,  
Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luis Km 235, 13565-  
905, São Carlos, Brasil.

Autor para correspondência: martiniufscar@gmail.com

**PALAVRAS-CHAVE:** quasicristais; solidificação rápida; ligas de Alumínio;  
reciclagem.

### 1. INTRODUÇÃO

Ligas a base de Al formadoras de fase quasicristalina (QC) possuem uma elevada resistência mecânica e ao desgaste, principalmente em elevadas temperaturas, o que as tornam promissoras na aplicação como matrizes de extrusão de polímeros. No entanto, para a formação da fase QC, uma alta taxa de resfriamento deve ser imposta ao material (da ordem de  $10^3$  K/s), o que geralmente só é possível em material com forma de pó ou fita, com espessura reduzida. A precipitação da fase QC se dá em uma matriz dúctil da fase  $\alpha$ -Al e é favorecida em condições de solidificação rápida mencionadas. É comum a produção destas ligas partindo-se dos elementos químicos puros mas já foi demonstrado a possibilidade de obtenção por meio da utilização de Alumínio reciclado [1]. Tais considerações levaram este trabalho a investigar a capacidade de formação de fases quasicristalinas da liga reciclada  $Al_{91}Fe_4Cr_3Ti_2$  quando submetida a diferentes taxas de resfriamento.

### 2. METODOLOGIA

Lingote da liga  $Al_{91}Fe_4Cr_3Ti_2$  foi obtido por fundição por indução no Lab. de Fundição do DEMa-UFSCar através do uso de latas de Alumínio, como descrito em detalhes na referência [1]. Parte desse lingote foi utilizado na produção de uma amostra com formato de cunha utilizando molde de cobre. Esse formato foi escolhido com o intuito de estudar a evolução microestrutural e formação de fases com a aplicação de diferentes taxas de resfriamento visto que a taxa de resfriamento é proporcional à espessura da peça. Foi também obtido fita com aproximadamente 20  $\mu$ m de espessura através de equipamento de *melt-spinning*, podendo a taxa de resfriamento na amostra alcançar  $\sim 10^6$  K/s dependendo dos parâmetros utilizados. A cunha e a fita obtida foram analisadas por Difração de raios X (DRX), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) a uma taxa de 40K/s e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A cunha foi dividida em 4 partes igualmente espaçadas a cada 0.5 mm, sendo nomeadas como mostrado na tabela 1.

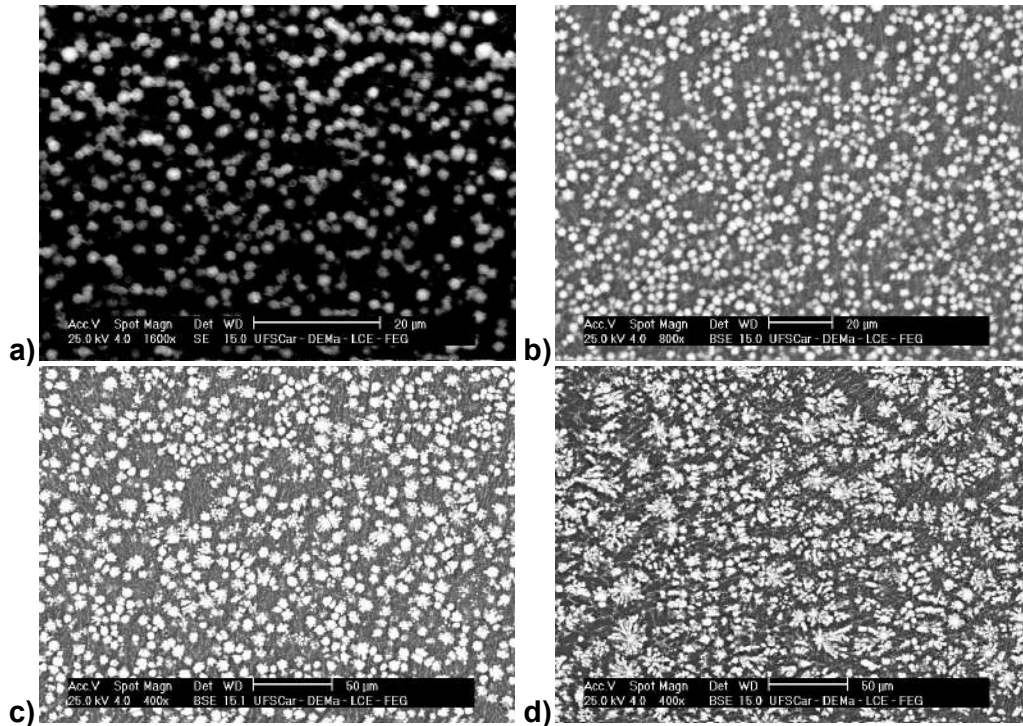
**Tabela 1: Nomenclatura utilizada para identificação das regiões da cunha**

AMOSTRA	ESPESSURA
C1	MENOR ( $\leq 0.5$ mm)
C2	INTERMEDIÁRIA MENOR ( $0.5 < x \leq 1$ mm)
C3	INTERMEDIÁRIA MAIOR ( $1 < x \leq 1.5$ mm)
C4	MAIOR ( $1 < x \leq 2$ mm)

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

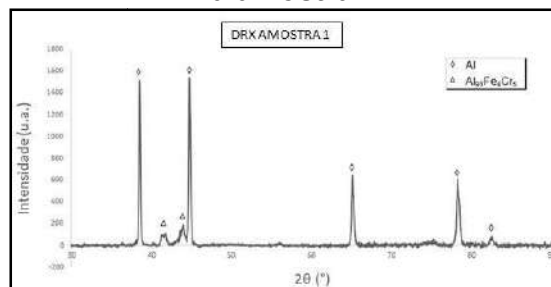
Imagens de MEV foram obtidas de cada região, sendo mostradas na figura 1.

**Figura 1 - Imagem de MEV para as regiões C1 a), C2 b), C3 c) e C4 d) da cunha produzida.**



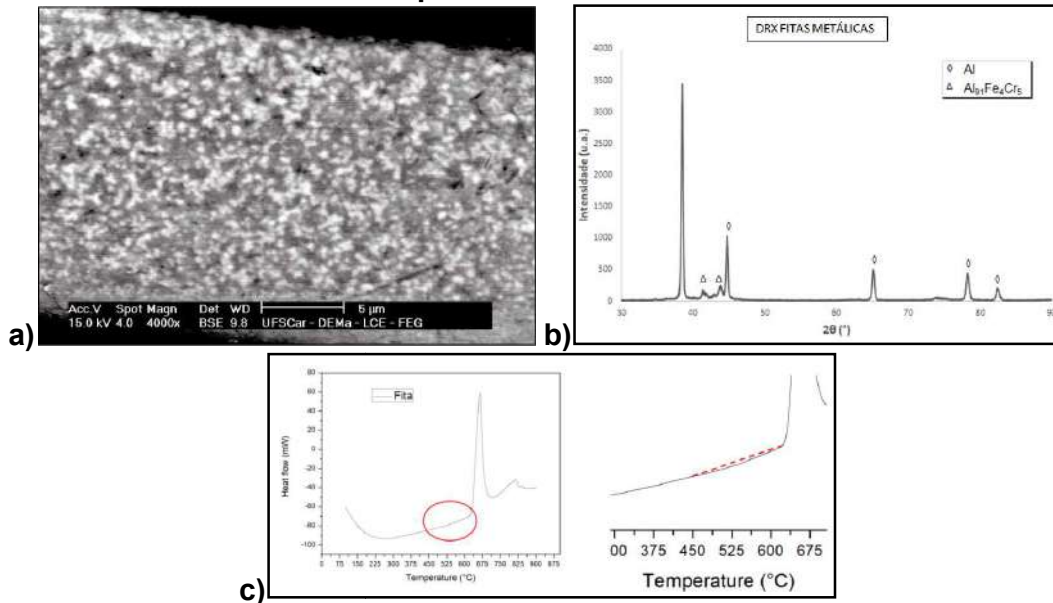
Observa-se a presença de uma fase esférica branca nas amostras C1, C2 e C3. Parte dessa fase esférica é parcialmente substituída nas amostras C3 e totalmente substituída na amostra C4 por uma fase branca com morfologia dendrítica. Segundo a referência [2], a fase esférica se refere à fase quasicristalina (QC). Maiores taxas de resfriamento induzem uma maior formação de fase QC como mostrada para as amostras C1 e C2. Conforme a taxa de resfriamento diminui nas amostras C3 e C4, a fase QC transforma-se em fase intermetálica com formato dendrítico, sendo que praticamente inexistente fase QC na amostra C4. A presença da fase QC nas amostras C1, C2 e C3 foi comprovada também por DRX (figura 2) e DSC, portanto essa fase foi obtida até espessuras de 1.5 mm, com maior quantidade na amostra C1 ( $\leq 0.5$  mm).

**Figura 2: Resultado de DRX mostrando a presença da fase QC  $\text{Al}_{91}\text{Fe}_4\text{Cr}_5$  na amostra C1.**



Os resultados obtidos para a fita são mostrados na figura 3. Observa-se que a fase QC também é formada nessa amostra, evidenciando um pequeno pico exotérmico de decomposição da fase QC na região entre 450°C e 650°C na curva obtida por DSC.

**Figura 3: Imagem de MEV a), resultado de DRX b) e curva obtida durante aquecimento em DSC da fita.**



Comparando os resultados obtidos para a cunha e fita, verifica-se uma maior formação de fase QC na ponta da amostra com formato de cunha do que na amostra com formato de fita. Esse resultado foi obtido possivelmente devido a baixa rotação da roda utilizada durante processo de *melt-spinning* o que reduz a taxa de resfriamento aplicada, explicando a menor fração de fase QC na fita.

### CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que é possível formar fase QC na liga Al<sub>91</sub>Fe<sub>4</sub>Cr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> quando esta é obtida utilizando material reciclado (latas de alumínio). Os resultados confirmaram que uma maior taxa de resfriamento (região da ponta da cunha e fita) apresentaram a formação de maior quantidade de fase quasicristalina.

### 4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Michellotti, L. ;Kiminami, C. S. ; BASTOS, V. G. ; Gargarella, P. . Produção de pó de liga de alumínio formadora de fase quasicristalina a partir de matéria prima reciclada. In: CBECIMAT 2016, 2016, Natal. AnaisCBECIMAT 2016, 2016.
- [2] P. Gargarella, A. Almeida, R. Vilar, C.R.M. Afonso, C.T. Rios, C. Bolfarini, W.J. Botta, C.S. Kiminami, ScriptaMaterialia, 61 (2009) 709-712

### 5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa/UFSCar) pelas análises de MEV e DRX executadas neste trabalho e agradecemos também a FAPESP (projeto temático n. 2013/05987-8) pelo suporte financeiro.

# SÍNTESE DA $\text{BiFeO}_3$ DOPADA COM BÁRIO ATRAVÉS DO MÉTODO DO PRECURSOR POLIMÉRICO PECHINI

A. V., Suárez<sup>1</sup>  
C. P. F. Perdomo<sup>2</sup>  
R. F. K. Gunnewiek<sup>3</sup>  
R. H. G. A. Kiminami<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, Graduanda, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. arianesuares@hotmail.com.

<sup>2</sup> Engenharia Física, Pós-Doutoranda, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. cpfernandezperdomo@gmail.com.

<sup>3</sup> Engenharia de Materiais, Professor Adjunto, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Calda, Minas Gerais, Brasil. rodolfo.foster@unifal-mg.edu.br.

<sup>4</sup> Engenharia de Materiais, Professor Titular, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. ruth@ufscar.br.

**PALAVRAS-CHAVE:**  $\text{BiFeO}_3$ ; síntese; dopagem; precursor polimérico; Pechini.

## 1. INTRODUÇÃO

A ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ) é um exemplo de material multiferroico que vêm apresentando elevado potencial de aplicações no campo da eletrônica. Esse material possui um grande interesse devido a suas elevadas temperaturas de transição de fase e é o único material conhecido até hoje que pode ser utilizado como multiferroico magnetoelétrico à temperatura ambiente. Entretanto, o maior desafio está na sua síntese sem a presença de fases secundárias [1,2]. O método do precursor polimérico tem sido um método muito promissor na preparação de materiais monofásicos, e poucos estudos existem na literatura da síntese de  $\text{BiFeO}_3$  por esse método. Além disso, nos últimos anos tem sido reportado trabalhos sobre o aumento nas propriedades magnéticas e magnetoelétricas do  $\text{BiFeO}_3$  quando alguns lugares do  $\text{Bi}^{3+}$  são substituídos por cátions de terras raras, como é o caso do  $\text{Ba}^{2+}$  [3]. Diante disso, este trabalho apresenta resultados da combinação do método do precursor polimérico Pechini com a dopagem do sistema com 0,1; 0,15; 0,2 e 0,25 em mol de Bário.

## 2. METODOLOGIA

A síntese da ferrita pura e dopada ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  com  $x=0,0$ ; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25 mol) foi realizada através do método do precursor polimérico Pechini, utilizando-se ácido cítrico dissolvido em etilenoglicol como agente quelante. Adicionou-se à solução formada quantidades estequiométricas de  $\text{Fe}_3(\text{NO})_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  dissolvidas em  $\text{HNO}_3$  a 1M. Depois elevou-se o pH da substância até pH 9,0 para favorecer a formação do citrato metálico e do quelato multicationico. As soluções foram levadas a uma temperatura entre 120-135 °C em agitação contínua, até a formação das resinas poliméricas. Utilizou-se a placa de agitação magnética a 250 °C para a evaporação total do solvente, resultando em um puff, que posteriormente foi calcinado após a análise de ATD/TG para escolha de temperatura de cristalização.

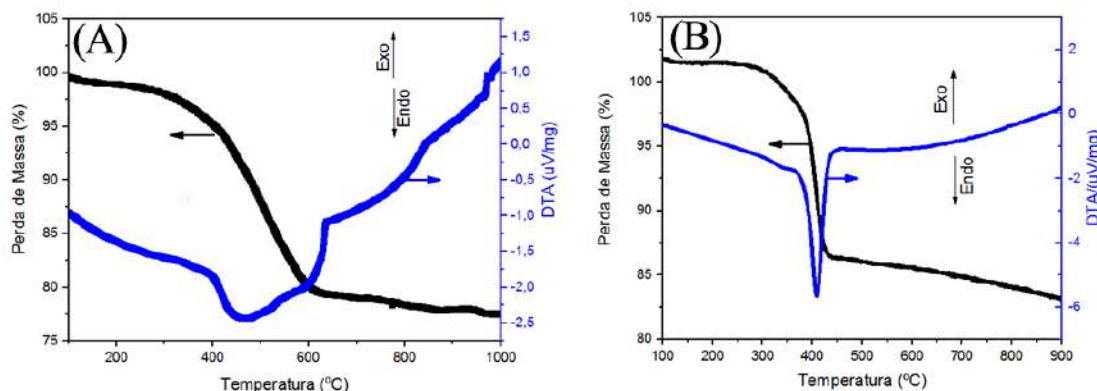
A caracterização dos pós cerâmicos obtidos foi realizada por DRX utilizando a linha de luz Síncrotron XRD-1, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).



### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

Foram analisadas as curvas de ATD/TG da amostra pura e com diferentes concentrações de dopagem com bário, com o objetivo de obter informações sobre a eliminação de orgânicos residuais e formação da fase cristalina, conforme a Figura 1 a seguir:

**Figura 1 – Curvas de ATD/TG do sistema BiFeO<sub>3</sub> puro (A) e dopado com 0,2% em mol de bário (B)**



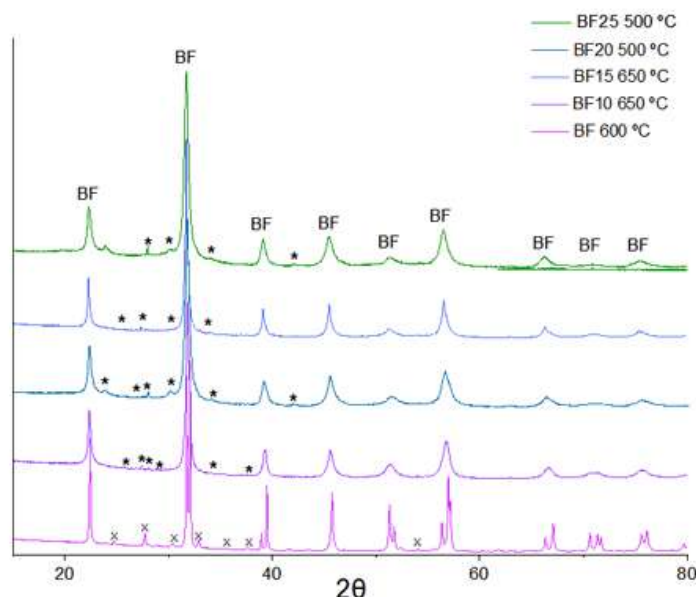
Depois, determinou-se uma faixa de temperaturas para fazer as calcinações, de forma a se obter menor fase secundária, característica dessa ferrita, independentemente do método de síntese. Calcinou-se os pós de BiFeO<sub>3</sub> pura e com dopagem com 0,1 e 0,15 em mol de Ba<sup>2+</sup> em 500 °C, 550 °C, 600 °C e 650 °C. Os com dopagem com 0,2 e 0,25 em mol de Ba<sup>2+</sup> foram calcinados em 400 °C, 450 °C e 500 °C. Posteriormente todos os pós calcinados foram caracterizados por difratometria de raios X.

Após a análise de DRX, obtiveram-se os resultados de melhor temperatura de calcinação para cada sistema, conforme apresentados na Tabela 1. Além disso, também se calculou a porcentagem de fase secundária através dos picos principais das fases observadas no difratograma de raios X, mostrado na Figura 2 a seguir.

**Tabela 1 – Melhor temperatura e porcentagem de fase secundária para cada sistema de BiFeO<sub>3</sub> puro e dopado**

Porcentagem de Ba <sup>2+</sup> no sistema (% em mol)	Melhor temperatura	% de fase secundária
0	600 °C	10,39
10	650 °C	8,29
15	650 °C	7,29
20	500 °C	10,96
25	500 °C	13,97

**Figura 2 – DRX da  $\text{BiFeO}_3$  com diferentes composições de  $\text{Ba}^{2+}$  (BF:  $\text{BiFeO}_3$ ; X:  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ; \*:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )**



Obteve-se um mínimo de 7,29% de fase secundária ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) na  $\text{BiFeO}_3$  dopada com 15% de  $\text{Ba}^{2+}$  (BF15) e calcinada a 650 °C, fase menor do que a da  $\text{BiFeO}_3$  pura sintetizada pelo mesmo método e calcinada a 600 °C, que apresentou 13,97% de  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  como fase secundária. Com a dopagem de 20 e 25% de  $\text{Ba}^{2+}$  (BF20 e 25) e calcinadas a 500 °C se obteve menor fase secundária.

#### 4. CONCLUSÃO

A utilização combinada do método do precursor polimérico Pechini com a dopagem com  $\text{Ba}^{2+}$  favoreceu a obtenção da ferrita de bismuto mais pura, com o mínimo de 7,29% de fase secundária, mostrando-se uma alternativa promissora na síntese desse material.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of  $\text{BiFeO}_3$ . Journal Physics C: Solid State Phys., 13, p. 1931-1940 (1980).
- [2] A. Maitre, M. Francois, J.C. Gachon. Experimental study of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pseudobinary system. Journal Phase Equilib. Diffus., 25, p. 59–67(2004).
- [3] S. Layek, H.C. Verma, A. Garg. Enhancement in magnetic properties of Ba-doped  $\text{BiFeO}_3$  ceramics by mechanical activation. Journal of Alloys and Compounds, 651, p. 294 301 (2015).

#### 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Proc. 431304/2016-5) pelo auxílio financeiro, à CAPES (PNPD20131474 - 33001014004P9) e FAPESP (Proc. 2016/22350-1) pelas bolsas concedidas, ao Laboratório Nacional de luz síncrotron LNLS e ao Dr. Alexandre M. G. Carvalho pelas análise de raios X na linha de luz XRD1 (projeto: 20160680).



## SÍNTESE DE ZEÓLITAS VIA SOLUÇÃO SOL GEL UTILIZANDO LAMA VERMELHA E CAULIM RESIDUAL

Beatriz Cordeiro De Bona<sup>1</sup>  
Ana Carolina dos Reis Lima<sup>2</sup>  
Tainara Trindade dos Santos<sup>3</sup>  
Sílvio Alex Pereira da Mota<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais, Marabá, Pará, Brasil. E-mail: beatriz.unifesspa@hotmail.com.

<sup>2</sup>Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais, Marabá, Pará, Brasil. E-mail: carol@unifesspa.edu.br.

<sup>3</sup>Química-Licenciatura, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Química, Marabá, Pará, Brasil.

<sup>4</sup>Doutor em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. E-mail: silviomota@unifesspa.edu.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** Zeólitas; Adsorventes; Argilominerais; Lama Vermelha; Soluções Ambientais.

### 1. INTRODUÇÃO

As zeólitas são um tipo de elemento filtrante adsorvente utilizado no tratamento de água contaminada por íons metálicos. Consistem em aluminossilicatos constituídos de cavidades de tamanho molecular, que possibilitam a interação iônica com as moléculas de água, devido as propriedades como estabilidade térmica, cristalinidade e seletividade iônica. Uma característica importante deste material é o fato de ser reutilizado sem afetar sua capacidade de adsorção [1]. O tratamento de água consiste em etapas que visam a remoção de partículas suspensas e coloidais, matéria orgânica, micro-organismos e outras substâncias presentes na água que podem ser prejudiciais à saúde humana [2]. Neste contexto, o presente trabalho, tem como objetivo a caracterização microestrutural e síntese de zeólitas via solução gel utilizando Lama Vermelha e Caulim Residual. E ainda realizar uma comparação entre o material produzido em laboratório e o material zeolítico da empresa de tratamento de água contaminada Água Norte LTDA.

### 2. METODOLOGIA

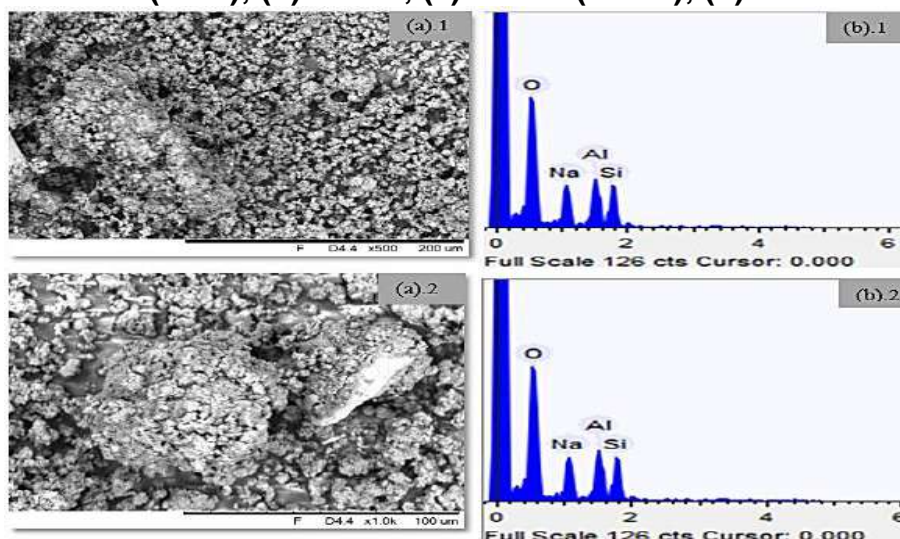
Inicialmente foi feito o tratamento das matérias-primas (secagem do caulim em estufa à 100°C por 24 horas e calcinação à 800°C por 2 horas em forno Mufla e calcinação da Lama Vermelha (LV) sólida à 430°C por 4 horas) para produção da Zeólita. A síntese da Zeólita ocorreu em condições hidrotérmicas, em autoclaves de aço inoxidável, com volume de 47,4 ml. Foram adicionadas 4 g de metacaulinita, 2 g de LV, e 45 ml de solução aquosa de NaOH 3,5 M. As autoclaves foram aquecidas a 90 e 150°C, por 24 horas. Após a síntese, as autoclaves foram removidas da estufa. Os produtos formados foram lavados com água destilada através de filtração para a neutralização, visando evitar o excesso de alcalinidade. Eles foram submetidos à etapa de secagem em estufa à 100°C por 8 horas. Visando caracterizar os produtos e matérias-primas foram utilizadas as técnicas Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia dispersiva (EDS) e Difractometria de raios X (DRX).



### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

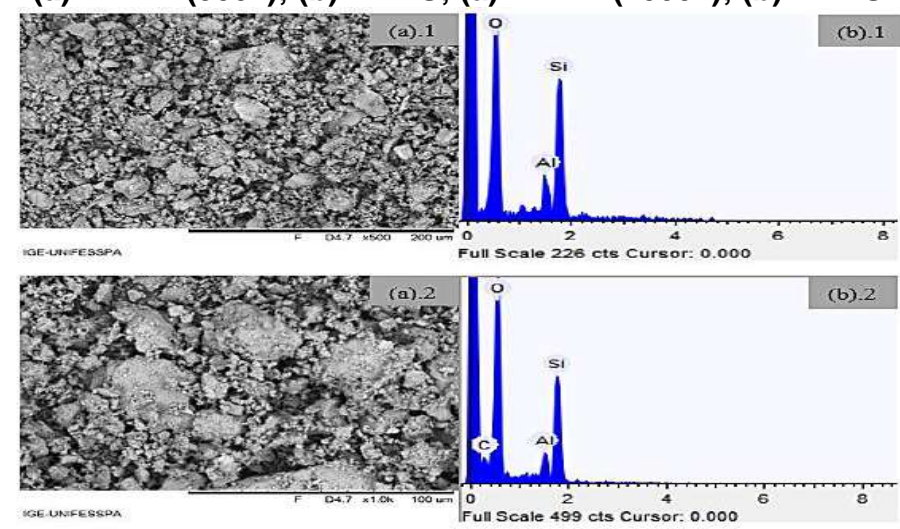
Na Figura 1 pode-se observar que a Zeólita é constituída de aglomerados de partículas, com pouca variação de formato e tamanho. O espectro de EDS indica a presença de oxigênio, alumínio e silício, conforme esperado, visto que o material sintetizado consiste em aluminossilicatos; e ainda indica a presença de sódio, provavelmente devido à solução de hidróxido de sódio utilizada na síntese.

**Figura 1 - Caracterização estrutural da zeólita produzida em laboratório: (a).1 MEV (500x); (b).1 EDS; (a).2 MEV (1000x); (b).2 EDS**



Fonte: Autor (2018)

**Figura 2 - Caracterização estrutural da zeólita da empresa Água Norte (a).1 MEV (500x); (b).1 EDS; (a).2 MEV (1000x); (b).2 EDS**

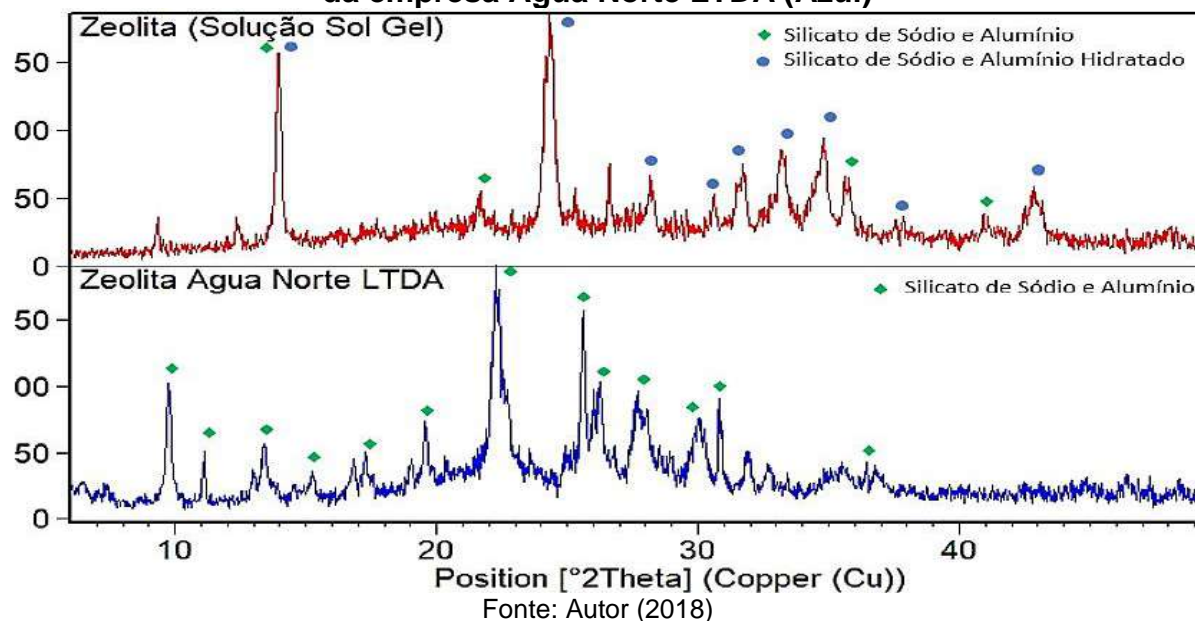


Fonte: Autor (2018)

Na Figura 2 nota-se que, o material apresenta partículas com ampla variação de tamanho e formatos, além de uma estrutura muito pequena, isto implica em uma alta área superficial. Logo a zeólita utilizada no tratamento de água pela empresa Água Norte LTDA possui teor intermediário de Si, visto que a razão Si/Al deste material é de 5,36.



**Figura 3 - DRX da zeólita produzida em laboratório (Vermelho). DRX da zeólita da empresa Água Norte LTDA (Azul)**



Os padrões difratométricos (code 01-085-2064; 00-048-0136) da Zeólita (Figura 3) mostram os picos correspondentes à presença de silicatos de sódio e alumínio e também destes silicatos em condição hidratada. Os padrões difratométricos (code 01-088-1191) da Zeólita da referida empresa mostram os picos correspondentes à presença de silicatos de sódio e alumínio (Figura 3).

#### 4. CONCLUSÃO

Pode-se concluir que a zeólita produzida em laboratório apresentou boas fontes de silício e alumínio para a síntese realizada. Quando comparada com o material zeolítico da empresa de tratamento de água, nota-se que zeólita sintetizada apresenta maior capacidade de adsorção de partículas, visto que esta apresentou razão Si/Al menor (escala manométrica). Tal fato pode indicar que a ela apresenta grande maior área superficial, o qual, é um fator primordial quando se trata de adsorção no tratamento de água.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PARRELA, L. S.; SANTOS, D. C. T. **Avaliação da eficiência do elemento filtrante zeólito na remoção de ferro e manganês no tratamento de água para consumo humano**. 2016. 17 f. Artigo de Conclusão de Curso – Engenharia Ambiental e Sanitária, Centro Universitário UNA Belo Horizonte, 2016.
- [2] FRANCISCO, A. A.; POHLMANN, P. H. M.; FERREIRA, M. A. **Tratamento convencional de águas para abastecimento humano: Uma abordagem teórica dos processos envolvidos e dos indicadores de referência**. In: Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 2., 2011, Londrina. Anais. Londrina: 2011.

#### 6. AGRADECIMENTOS

PIBIC/CNPq, CAPES, FAPEMIG, UFSCAR, DAIE/PROEX, LPTM, FEMAT-UNIFEPPA.

## EFICÁCIA DA SÍNTESE PSEUDOMÓRFICA HIDROTHERMAL COMO MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE HIDROXIAPATITA

L. K. S, Rocha<sup>1</sup>

E. A., Oliveira<sup>2</sup>

T. B., Fideles<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Engenheira de Biotecnologia e Bioprocessos, Mestranda em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil, lorranykerllyonai@hotmail.com

<sup>2</sup> Engenheira de Biotecnologia e Bioprocessos, Universidade Federal de Campina Grande, Sumé, Paraíba, Brasil, oliveiraeryka@live.com

<sup>3</sup> Engenheiro de Materiais, Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, Brasil, tfideles@gmail.com

**PALAVRAS-CHAVE:** Síntese hidrotermal; hidroxiapatita; biomaterial; biocerâmica.

### 1. INTRODUÇÃO

Doenças invasivas como osteoporose, tumores ósseos e doenças osteometabólicas, causam comprometimento da estrutura e resistência óssea, enquanto fortes pancadas e acidentes resultam na deformação desse tecido [1].

Para a reparação e substituição desses tecidos danificados e, consequentemente, garantir ao paciente saúde e melhor qualidade de vida, são utilizados materiais que desempenhem a função de suporte mecânico, mas que também participem ativamente do processo da regeneração do tecido ósseo.

Biomateriais são materiais artificiais desenvolvidos para o uso em áreas de saúde com a finalidade de substituir a matéria viva cuja função foi perdida. Inclui qualquer substância sintética ou natural que pode ser usada como tratamento para substituição total ou parcial de qualquer tecido, órgão ou organismo [2].

As cerâmicas de fosfato de cálcio são empregadas no tratamento de defeitos ósseos, sendo a hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) a mais utilizada. Os mecanismos de obtenção desse material tem influência direta em seu desempenho como biomaterial no corpo humano [3].

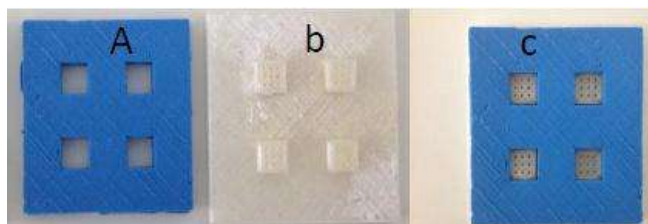
Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do tempo de síntese, composição química e cristalografia da hidroxiapatita obtida via síntese hidrotermal.

### 2. METODOLOGIA

O trabalho foi dividido em duas etapas principais: a fabricação de scaffolds e a síntese pseudomórfica hidrotermal.

Para a moldagem de scaffolds foi empregado o sistema de moldes indicados na figura 1.

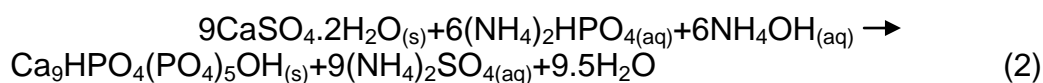
**Figura 1 – Sistema de moldes. (a) Molde flexível de silicone; (b) base de PLA para o molde de silicone; (c) conjunto de moldagem pronto para a colagem**



Fonte: Acervo pessoal

Previamente à colagem, foram inseridos palitos de dente ( $\varnothing = 1,5$  mm) nos 9 furos de cada cavidade do molde. Posteriormente, foi preparada uma pasta fluida empregando uma razão água/gesso de 0,5 ml/g. Após a inserção dos palitos, o gesso em suspensão foi vertido. Antes da pega final do gesso, os palitos foram retirados. Os scaffolds foram deixados secar nos moldes e, em seguida, foram extraídos. Após a secagem o material foi pesado e foi obtida a média de 2g.

Os scaffolds fabricados foram submetidos à síntese pseudomórfica hidrotermal segundo metodologia adaptada de Bingol e Durucan [4]. Os processos são esquematizados nas Equações 1 e 2.



Foi utilizada uma solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  0,5M e  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,75M com pH de 9,8. Após determinar e registrar a massa inicial (2g), os scaffolds foram colocados em frascos de vidro de borosilicato juntamente com solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/\text{NH}_4\text{OH}$  em uma razão líquido/sólido de 10 ml/g.

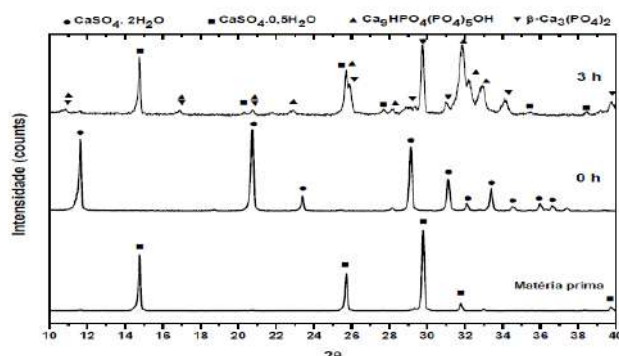
Os frascos foram tampados, mas não hermeticamente, colocados em autoclave, onde foram tratados a  $120^\circ\text{C}$  por 3 horas. Os scaffolds foram tratados na autoclave posteriormente colhidos e lavados com água destilada para eliminar a solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/\text{NH}_4\text{OH}$  e secados em estufa a  $75^\circ\text{C}$  por 24 horas.

Para as caracterizações das amostras foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X (DRX) com a finalidade de acompanhar as mudanças de fases em função do tempo de síntese pseudomórfica hidrotermal e a espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) para a verificação da predominância de óxidos de cálcio e fósforo.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

Na Figura 2 observa-se que o sulfato de cálcio hemi-hidratado presente transformou-se em sulfato de cálcio di-hidratado, conforme pode ser verificado no difratograma do scaffold após a pega (0h), previsto na Equação 1.

Figura 2 – Difratoograma de hidroxiapatita



Fonte: Acervo pessoal

Após as 3h de síntese, sucede a formação da fase cristalina desejada, conforme a Equação 2, considerada útil para a aplicação em regeneração óssea.

A tabela 1 apresenta o FRX da amostra onde se verifica a presença de grupos fosfato e cálcio.

Tabela 1 – Resultados da análise química por FRX, efetuada no pó de hidroxiapatita

Constituição	Valor (%)	Desvio padrão
CaO	49,545	0,053
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	31,359	0,054
SO <sub>3</sub>	17,558	0,034
SiO <sub>2</sub>	1,450	0,022
SrO	0,179	0,002
C	0,000	-

Os elementos de silício (Si), enxofre (S) e estrôncio (Sr) foram detectados na composição química. A presença de impurezas se deve a facilidade de substituições aniônicas e catiônicas que a HA possui. Íons Ca<sup>2+</sup> foram substituídos por Sr<sup>2+</sup> enquanto íons PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> foram substituídos por SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>. Como consequência desse fenômeno alterações na cristalinidade, parâmetros de rede, textura superficial, estabilidade são observados, e tem influencia direta na degradação e comportamento *in vivo*. A substituição catiônica por Sr acarreta o aumento da solubilidade do biomaterial.

#### 4. CONCLUSÃO

Por fim, a síntese pseudomórfica hidrotermal mostrou-se uma técnica eficiente para a obtenção de hidroxiapatita e manteve a macroestrutura dos scaffolds, mas sem pureza total.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BORELLI, Vanessa. **Pesquisa e desenvolvimento de biomateriais: estudo das inter-relações científicas, tecnológicas e normativas**. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [2] WILLIAMS, David. Revisiting the definition of biocompatibility. **Medical device technology**, v. 14, n.8, p. 10-13, 2003.
- [3] KAWACHI, Elizabete Y. et al. Bioceramics: tendencies and perspectives of an interdisciplinary área. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 518-522, 2000.
- [4] BINGOL, Onur Rauf; DURUCAN, Caner. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite from calcium sulfate hemihydrate. **Am. J. Biomed. Sci**, v. 4, n. 1, p. 50-59, 2012.

# COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO E CELULOSE. EFEITO DO TAMANHO E COMPOSIÇÃO DAS FIBRAS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.

Marília Assumpção Calazans (M.A.C., CALAZANS)<sup>1</sup>

Thiago Henrique Silveira Maia (T.H.S.M., MAIA)<sup>2</sup>

Vitor Lima (V.L., LIMA)<sup>3</sup>

Alessandra de Almeida Lucas(A.A.L., LUCAS)<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, graduanda, DEMa/UFSCar, São Carlos- SP, Brasil. E-mail: mariliacalazans15@gmail.com.

<sup>2</sup> Engenharia de Materiais, Mestre, DEMa/UFSCar, São Carlos- SP, Brasil. E-mail: t.h.s.maia@gmail.com.

<sup>3</sup> Engenharia de Materiais, Mestre, DEMa/UFSCar, São Carlos- SP, Brasil. E-mail: vitor.ppgcm@gmail.com.

<sup>4</sup> Engenharia de Materiais, Profa. Dra. ,DEMa/UFSCar, São Carlos- SP, Brasil. E-mail: alelucas.ufscar@gmail.com.

**PALAVRAS-CHAVE:** nanocompósito; poliolefina; PE; NFC; NFCL; FC; propriedades mecânicas.

## 1. Introdução

Nanofibrilas de celulose tem sido extensivamente investigadas como reforços para diferentes materiais poliméricos na última década, devido ao seu elevado módulo elástico (cerca de 58-180 GPa) e elevada resistência à tração (variando de 0.3 a 22 GPa, dependendo da técnica usada para avaliar) [1]. Em um trabalho anterior, dispersões aquosas de polietileno foram testadas com sucesso para a obtenção de nanocompósitos com nanofibrilas de celulose (NFC). Boas propriedades óticas e mecânicas foram obtidas [2]. Devido aos bons resultados obtidos o **objetivo** do presente trabalho foi utilizar a mesma metodologia para avaliar o efeito do tamanho e composição das fibras nas propriedades mecânicas dos compósitos e nanocompósitos. Foram usadas as fibras da polpa de celulose branqueada (FC), e da nanofibrila lignocelulósica (NFCL). A FC possui dimensões da ordem de micrômetros e um custo inferior ao da NFC. A lignina é um componente rígido, amorfo, hidrofóbico e poderia inibir o processo de aglomeração das fibras de celulose e melhorar a interação na interface matriz-fibra, levando a um aumento no módulo de Young e na resistência à tração dos compósitos quando a lignina está presente [3; 4].

## 2. Metodologia

Uma dispersão aquosa de poliolefina baseada em um copolímero de etileno modificado com 6% de ácido acrílico, contendo 60% de sólidos foi usada, cordialmente doada pela Dow Chemical- Brasil. Pelas especificações do fabricante, sabe-se que o copolímero de PE tem comportamento elastomérico e que sua temperatura de fusão é próxima de 50°C. NFC e NFCL em suspensão aquosa de 3% de sólidos e FC de *Eucalyptus Grandis* foram gentilmente doados pela Suzano Papel e Celulose- Brasil. Uma suspensão de 3% de sólidos de FC foi preparada com a adição de água destilada. E então, todas as suspensões de celulose e dispersão polimérica foram misturadas nas devidas proporções para obter compósitos e nanocompósitos com 0%, 5%, 10% e 30%. Após a mistura por 5 minutos, as dispersões aquosas de polímero+carga foram deixadas a secar a 60°C por 24 horas, e depois prensadas por cerca de 5 minutos a 100°C para a obtenção de filmes. Uma Máquina Universal de Ensaio Mecânicos, Instron 5569, equipada com células de carga de 500N e garras pneumáticas foi usada para medir as

propriedades mecânicas dos filmes sob tração, usando uma velocidade de 1,5mm.min<sup>-1</sup> de acordo com a norma ASTM 882. Os Módulos de Young, tensão na ruptura, e máxima deformação foram obtidos a partir das curvas tensão-deformação. Para compreender a distribuição da carga pela matriz polimérica, FC pura e dispersões de NFC, NFCL e FC na matriz polimérica, além das superfícies quebradas após o teste de tração, foram observadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um equipamento FEI Inspect S50.

### 3. Resultados e Discussões

#### 3.1 Propriedades Mecânicas

Os resultados de tensão na ruptura ( $\sigma_b$ ), deformação na ruptura ( $\varepsilon_b$ ) e Módulo de Young (E) estão apresentados na Tabela 1. Uma grande melhora no Módulo de Young pode ser observada com a adição das fibras, com um aumento relativo próximo a 830% para 30%*m* de NFC e FC. O dobro foi observado com a adição de NFCL. Tais resultados indicam uma boa interação de NFC, FC e NFCL com o grupo funcional do ácido acrílico do copolímero de PE, e sobretudo da NFCL devido à não-polaridade da lignina, que gera melhor interação com a matriz de PE [3]. Além disso, os valores de tensão são consideravelmente maiores para os nanocompósitos de PE/NFCL indicativo a presença da lignina é vantajosa para as propriedades mecânicas, mesmo em pequenas quantidades. A deformação na ruptura diminui com o aumento da quantidade de carga, mas apresenta valores razoáveis até a porcentagem de 10%*m* de reforço.

**Tabela 1: Propriedades Mecânicas dos Compósitos**

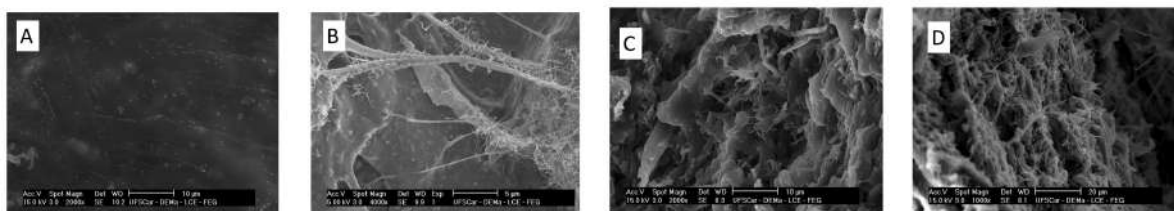
Amostra (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
PE puro	78 ± 20	12.6 ± 1.2	499 ± 0.7
PE + 5% <i>m</i> NFC	152 ± 12	12 ± 0.5	314 ± 125
PE + 5% <i>m</i> FC	180 ± 28	10.4 ± 1	361 ± 132
PE + 5% <i>m</i> NFCL	195 ± 20	16.5 ± 1.1	371 ± 68
PE + 10% <i>m</i> NFC	243 ± 33	12.6 ± 1.2	88 ± 22
PE + 10% <i>m</i> FC	225 ± 36	7.8 ± 0.6	26 ± 6
PE + 10% <i>m</i> NFCL	430 ± 60	17.2 ± 1.2	19 ± 5
PE+30% <i>m</i> NFC	728 ± 56	11.8 ± 0.8	4 ± 0.6
PE + 30% <i>m</i> FC	722 ± 55	11 ± 1.6	6 ± 0.6
PE + 30% <i>m</i> NFCL	1310 ± 50	16.3 ± 1.9	3 ± 0.2

#### 3.2 Morfologia

A Figura 1 ilustra a morfologia da seção transversal das amostras depois dos testes de tração. A microscopia MEV do PE puro na Figura 1-A não apresenta fibrilação e os pontos brancos representam surfactantes. Na microscopia MEV da Figura 1-B, é possível observar uma área rica em PE e outra rica em NFC. A

geometria globular do PE na suspensão aquosa e a prensagem a quente após o casting não são suficientes para melhorar a distribuição das nanofibrilas de celulose. Apesar de a distribuição de NFC ser considerada boa, algumas nanofibrilas de celulose ainda podem ser vistas, e a presença de arranjos micrométricos é evidente (agregados de nanofibrilas). Nesse caso, NFC agiu como uma carga micrométrica de celulose ao invés de nanométrica. A Figura 1-C mostra o compósito de PE/NFCL, na qual pode ser observado o mesmo processo de fibrilação apresentado pela NFC. O compósito PE/FC apresenta fibras em micro-escala na sua microestrutura, como esperado, na Figura 1-D.

**Figura 1: Morfologia das amostras de compósitos. (A) PE puro, (B) 5%*m* NFC, (C) 5%*m* NFCL e (D) 5%*m* FC.**



#### 4. Conclusões

A interação da NFLC com o PE modificado com ácido acrílico pode ser considerada excelente, resultando em melhores propriedades mecânicas, com aumento significativo no Módulo de Young quando em comparação com NFC e FC para as concentrações de 10%*m* e 30%*m*. o processo de fibrilação induzido pela presença de NFC e NFCL em compósitos é aparentemente o mecanismo responsável pela melhora nas propriedades mecânicas, sendo verificada uma boa dispersão e uma baixa distribuição da NFC na matriz de PE, como observado por MEV, com regiões ricas em PE e em NFC.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Dow Chemical e à Suzano Papel e Celulose pelo fornecimento da matéria-prima e à CAPES pelo financiamento da pesquisa.

#### 6. Referências Bibliográficas.

- [1] Lee, K-Y, Aitomäki, Y., Berglund, L. A., Oksman, K., Bismarck, A. (2014). Composites On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix. *Composites Science and Technology*, **105**, 15–27.
- [2] MAIA, T. H. S. et al. Polyethylene cellulose nanofibrils nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 2017. ISSN 0144-8617
- [3] Suzuki, K., Okumura, H., Kitagawa, K., Sato, S., Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2013). Development of continuous process enabling nanofibrillation of pulp and melt compounding. *Cellulose*, 20(1), 201-210.
- [4] AROLA, S. et al. The role of hemicellulose in nanofibrillated cellulose networks. *Soft Matter*, v. 9, n. 4, p. 1319-1326, 2013.



# SÍNTESE DE HETEROESTRUTURAS DE ZnO/BiVO<sub>4</sub> PARA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES VIA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Pedro Henrique Gomes<sup>1</sup>  
Mario Godinho Junior<sup>2</sup>  
Ruth H.G.A. Kiminami<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, Graduando, Universidade Federal de São Carlos, SP, São Paulo, Brasil. [pedro.phgark42@gmail.com](mailto:pedro.phgark42@gmail.com).

<sup>2</sup> Química, Professor Associado, Universidade Federal de Goiás, Catalão, GO, Brasil. [godinho.mj.ufg@gmail.com](mailto:godinho.mj.ufg@gmail.com).

<sup>3</sup> Professor Titular, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil. [ruth@ufscar.br](mailto:ruth@ufscar.br).

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotocatalisador; Heteroestrutura; Vanadato de Bismuto; Óxido de Zinco.

## 1. INTRODUÇÃO

A poluição e a contaminação das águas são inerentes a algumas ações antrópicas e sabendo das possíveis consequências das mesmas, cada vez mais se têm estudado formas de diminuir os impactos gerados. Corantes orgânicos tal como a Rodamina B, se não bem utilizados, podem impactar de modo danoso profundamente o meio ambiente. Substâncias como esta são utilizadas em múltiplas aplicações, tais como, em indústrias têxteis, de papel, couros, aditivos, alimentos e cosméticos. A preocupação com a utilização dos corantes dá-se pela sua produção em larga-escala, estabilidade química, o grau de coloração e seu descarte no meio ambiente [1,2]. Diante desta preocupação, a degradação de corantes presentes em rejeitos industriais tem despertado a atenção de forma significativa, sendo muitos os métodos de remediação propostos. Técnicas físicas tradicionais têm sido bastante utilizadas na remoção de corantes contaminantes, sendo algumas delas ultra filtração, osmose reversa, adsorção em carvão ativado, coagulação por agentes químicos, etc. Contudo, tais técnicas promovem somente a mudança de fase do contaminante, ou seja, transferem o corante orgânico da água residual para o adsorvente, não sendo tão eficientes, pois os custos do processo de tratamento, armazenamento ou a regeneração do adsorvente são significativos. Desta forma, a técnica de fotocatálise heterogênea tem sido ultimamente empregada no tratamento de águas de rejeitos contendo corantes, devido esta, ser capaz de mineralizar totalmente os contaminantes orgânicos presentes. A fotocatálise heterogênea é considerada como um dos Processos Oxidativos Avançados (POA). Os POAs estão sendo bastante estudados nos últimos anos, devido ao alto poder oxidativo dos radicais hidroxila gerados no processo. Tais radicais, trazem ótimos resultados em relação à degradação de resíduos orgânicos e inorgânicos. Assim, sendo um dos mais utilizados e de grande importância no tratamento de contaminantes não biodegradáveis, tais como a Rodamina B. Alguns nanomateriais semicondutores fotoativos vem sendo alvo de muitas pesquisas em POA, devido a suas características e aplicações tecnológicas. Entre estes materiais, destacam-se o Óxido de Zinco (ZnO) e o Vanadato de Bismuto (BiVO<sub>4</sub>) que estão sendo



investigados por conta da capacidade de fotoativação em comprimentos de ondas na faixa da luz visível, ou seja, 2,40 -3,29 eV [3]. Isso proporciona aos materiais baixo custo de aplicabilidade, tendo em vista que a fonte de irradiação necessária para a ativação do semicondutor pode ser fornecida pela luz solar. Desta forma, o objetivo deste trabalho é o estudo da formação de heteroestruturas de ZnO/BiVO<sub>4</sub> utilizando os métodos de coprecipitação com processamento sonoquímico e com processamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAMO). O intuito da síntese da heteroestrutura de ZnO/BiVO<sub>4</sub> é de formar uma junção p-n entre os semicondutores e assim poder diminuir a taxa de recombinação dos pares elétron/buraco formados com a incidência de luz solar, levando a um material fotocatalítico mais efetivo.

## 2. METODOLOGIA

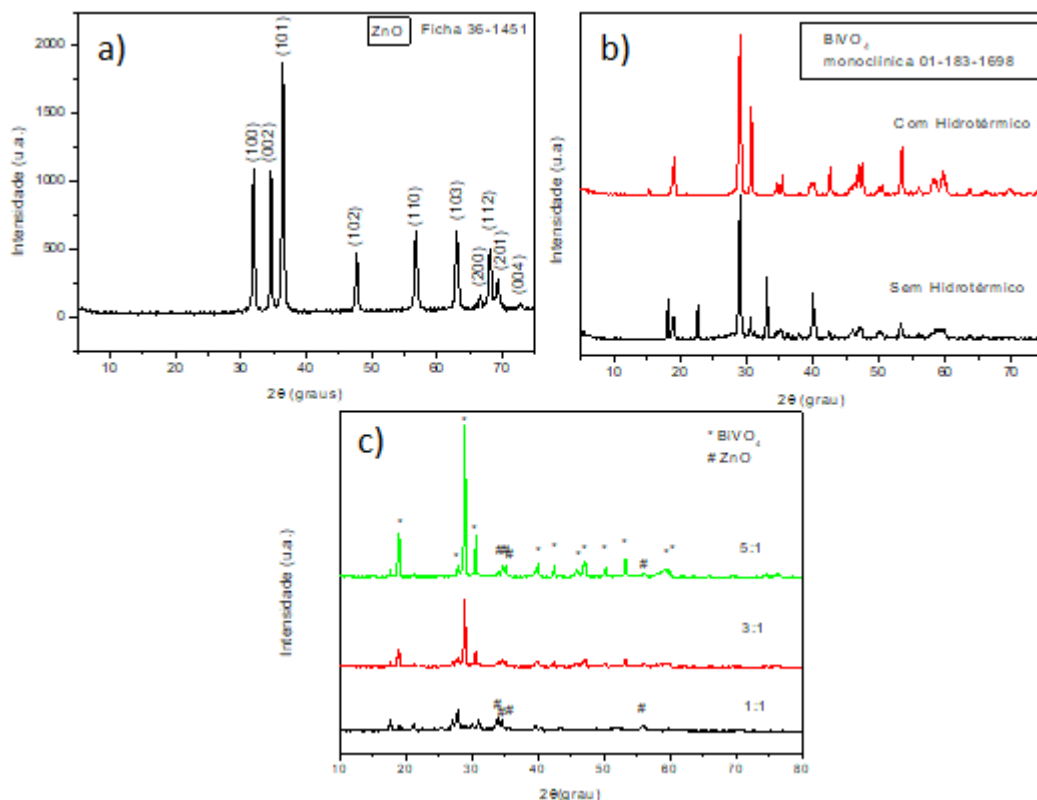
Para a síntese de BiVO<sub>4</sub> os reagentes de nitrato de bismuto pentahidratado Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O (99% pureza, Aldrich) e Metavanadato de Amônio NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (99% pureza, Aldrich), foram dissolvidos em uma solução de ácido nítrico sob constante agitação. A reação coprecipitação dos cátions foi realizada com o aumento do pH = 10 utilizando hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH – Merck, P.A.), resultando na formação de um precipitado amarelado de BiVO<sub>4</sub>. Parte da solução foi submetida ao tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas e a outra parte ao tratamento sonoquímico. O material obtido foi lavado por diversas vezes com água deionizada com o auxílio de uma bomba de vácuo e levado à estufa para secagem durante 24 h. No caso da síntese do ZnO, foi dissolvido ZnO (99,5% - Merck, P.A.) em uma solução de 50 mL, contendo 10 mL de ácido nítrico sob agitação magnética e posteriormente gotejou-se a solução em uma solução básica de hidróxido de sódio, onde ocorreu a precipitação do ZnO, agora nanométrico. Parte da solução foi submetida à síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas a 130°C durante 30 minutos, enquanto a outra parte à síntese sonoquímica. A síntese das heteroestruturas de ZnO/BiVO<sub>4</sub> com proporções molares de 1, 3 e 5 mol de BiVO<sub>4</sub> para 1 mol de ZnO, denominadas por V/B<sub>1</sub>, V/B<sub>3</sub> e V/B<sub>5</sub> respectivamente, foram obtidas por coprecipitação da fase de BiVO<sub>4</sub> sobre o ZnO já formado posteriormente e levados ao processamento sonoquímico e hidrotérmico assistido por micro-ondas. As amostras após a síntese foram caracterizadas por difratometria de raios X utilizando o equipamento Bruker AXS, com radiação CuKα.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados obtidos na síntese de ZnO, BiVO<sub>4</sub> e heteroestruturas ZnO/BiVO<sub>4</sub> por coprecipitação e por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, sendo que os resultados obtidos com processamento sonoquímico não foram efetivos e portanto não serão apresentados neste trabalho. A partir desses resultados pode-se observar que a síntese e processamento do ZnO foram efetivas tanto pela síntese por coprecipitação e também após o tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas. No caso do BiVO<sub>4</sub>, a formação de fase só foi efetiva com a utilização da síntese via tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, o que foi confirmado pela análise de difratometria de raios X, porém com o processamento sonoquímico não se obteve a fase cristalina. Desta forma, o

processamento por HAMO mostrou-se fundamental para a formação da fase desejada como pode-se observar através das análises por DRX. As heteroestruturas de ZnO/BiVO<sub>4</sub> com diferentes proporções de ZnO e BiVO<sub>4</sub> também foram formadas com sucesso utilizando a tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas.

**Figura 1:** Difratomogramas das amostras: a) ZnO com HAMO, b) BiVO<sub>4</sub> com e sem HAMO e c) heteroestruturas de ZnO/BiVO<sub>4</sub> com diferentes proporções de ZnO e BiVO<sub>4</sub>.



De acordo com Gao *et al.* (2015), o BiVO<sub>4</sub> pode apresentar 3 fases diferentes, sendo a monoclinica (scheelita), tetragonal (scheelita) e tetragonal (zircônia). Segundo Sleight *et al.* (1979) a fase monoclinica é obtida através da conversão da fase tetragonal (zircônia) por tratamento térmico acima de 400 °C e neste trabalho foi possível a obtenção da fase monoclinica (scheelita) a 130°C/30min com a utilização do HAMO. Estudos fotocatalíticos de Ahmed *et al.* (2018) mostraram que a fase monoclinica do BiVO<sub>4</sub> apresenta ótima fotoatividade com o uso de luz visível.

Sendo assim a maneira mais promissora para a obtenção das heteroestruturas foi através do tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, que forneceu energia suficiente para a formação das mesmas. Dados da literatura comprovam que o BiVO<sub>4</sub> na fase monoclinica, como obtido neste trabalho, apresentam fotoatividade maior comparadas as outras fases tetragonais schelita.

#### 4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, pode-se constatar que o uso do tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas promoveu uma menor temperatura de obtenção da fase monoclinica (scheelita) do  $\text{BiVO}_4$  e que também é essencial para a formação das heteroestruturas propostas em todas as composições. Desta forma, a obtenção da heteroestrutura de  $\text{ZnO/BiVO}_4$  pelo método HAMO mostra-se promissora para os futuros testes de fotocatalise na degradação de corantes.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, p. 953-971, 2004. DOI: 10.1016/j.envint.2004.02.001
- [2] ZHANG, F. et al. Fabrication of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$  Composite Hollow Microspheres: A Novel Hybrid Photocatalyst for Toluene Degradation under Visible Light. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 457, p. 18-26, 2015. ISSN 0021-9797.
- [3] MENG X.; ZHANG, L.; DAI, H.; ZHAO, Z.; ZHANG, R.; LIU, Y. Surfactant-assisted hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic degradation of methylene blue over multiple morphological  $\text{BiVO}_4$  single-crystallites. **Mater. Chem. Phys.** 2011, 125, 59.
- [4] SLEIGHT, A. W.; CHEN, H. -y.; FERRETTI, A.; COX, D. E. "Crystal growth and structure of  $\text{BiVO}_4$ ". **Materials Research Bulletin**, 14(12): 1571-1581, 1979.
- [5] AHMED, T.; ZHANG, H.; GAO, Y.; XU, H.; ZHANG, Y. "Surfactant-free synthesis of m- $\text{BiVO}_4$  nanoribbons and enhanced visible-light photocatalytic properties". **Materials Research Bulletin**, 99: 298-305, 2018.

## 6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo Projeto Universal Processo 431304/2016-5 e pela bolsa PIBIC concedida Processo 120883/2017-1.

## INFLUÊNCIA DO TEMPO REACIONAL DO PROCESSO DE SÍNTESE DE ZEÓLITA (ZCCLC) SOBRE A RELAÇÃO SILÍCIO/ALUMÍNIO

T. T. Santos<sup>1</sup>  
J. S. Santanna<sup>2</sup>  
B. C. Bona<sup>3</sup>  
S. A. P. Mota<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Química- Licenciatura, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Química, Marabá, Pará, Brasil. E-mail: narats@unifesspa.edu.br.

<sup>2</sup> Programa de Pós-graduação em Química, Mestranda, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. E-mail: jhulianadasilvasantana@gmail.com.

<sup>3</sup> Engenharia de Materiais, Universidade do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais, Marabá, Pará, Brasil. E-mail: beatriz.unifesspa@hotmail.com.

<sup>4</sup> Doutor em Engenharia, Universidade do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. E-mail: silviomoto@unifesspa.edu.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** Zeólitas; Caulim; Casca de arroz; ZCCLC, Razão Si/Al.

### 1. INTRODUÇÃO

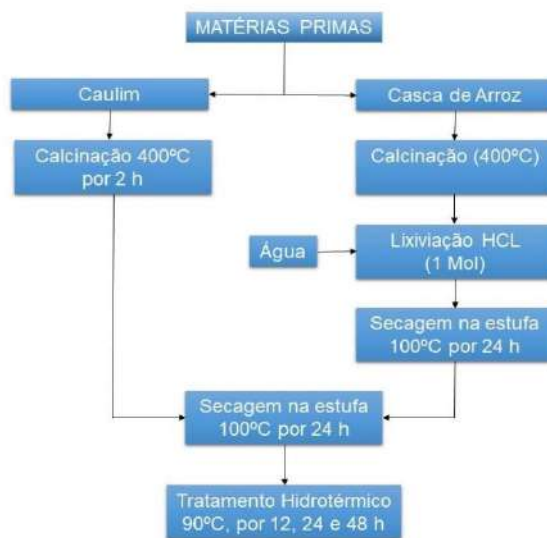
O crescente desenvolvimento industrial tem como consequência natural um aumento na quantidade dos resíduos e dos efluentes industriais gerados. Assim, a contaminação das águas e dos solos se dá principalmente por negligência das indústrias no tratamento de seus efluentes antes de descartá-los. Atualmente têm sido muito utilizados em tratamentos de efluentes os processos adsorptivos, nos quais usa-se zeólitas naturais ou sintéticas.<sup>1</sup> É possível obter zeólitas sintéticas a partir de um argilomineral chamado caulim, sendo o caulim, um material que naturalmente já possui uma boa relação Si/Al.<sup>2</sup>

O caulim é o nome comercial dado a um tipo de argila, de coloração branca, composta principalmente do mineral caulinita.<sup>3</sup> A casca de arroz é um material que apresenta elevado percentual de sílica (SiO<sub>2</sub>) na sua constituição, o que é de interesse para a produção de zeólita do tipo Faujasita<sup>4</sup>. Nesse contexto, o presente trabalho tem como intuito estudar a influência do tempo na composição da síntese zeólita oriunda do Caulim com a Cinza de Casca de Arroz lixiviada e lalcinada (ZCCLC).

### 2. METODOLOGIA

No processo de síntese dos materiais zeolíticos, foram utilizados o caulim e a casca de arroz. O Caulim aplicado como material de partida foi proveniente de jazidas localizada na região do Rio Capim – PA. A casca de arroz foi retirada de uma usina de processamento desse cereal, sendo localizada em Rondon do Pará. O processo de obtenção do ZCCLC está esquematizado na Figura 1.

**Figura 1 - Fluxograma da Esquematisação do processo de síntese do material zeolítico (ZCCLC)**

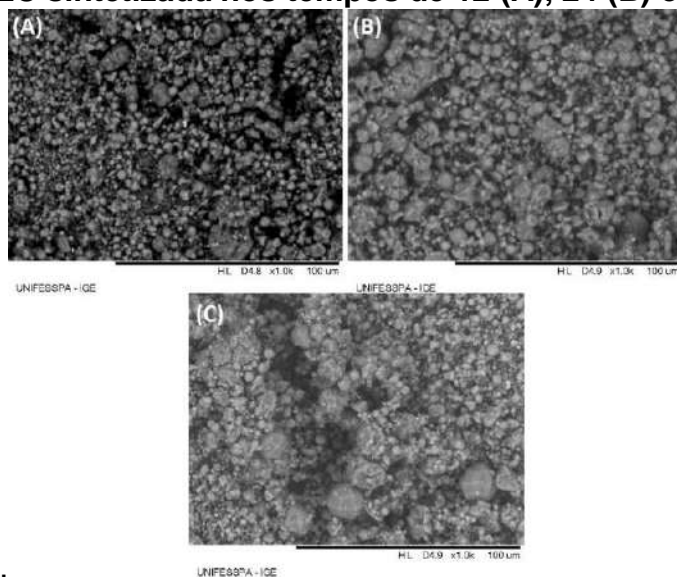


Fonte: Autor (2018)

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A Figura 2, A, B e C, mostra os diferentes tempos de síntese dos materiais zeolíticos para a formulação ZCCLC 12, 24 e 48 h respectivamente.

**Figura 2 - ZCCLC sintetizada nos tempos de 12 (A), 24 (B) e 48 (C) horas**



Fonte: Autor

Observa-se nitidamente a evolução ou crescimento dos cristais na Figura 2 A, para o tempo de síntese de 12 h, e podemos observar que para as amostras sintetizadas, com um tempo maior, na Figura 2 C, as partículas apresentam uma morfologia octaédrica bem definida, típica da zeólita Y, semelhante as descritas por Valtchev; Rigolet; Bozhilov, (2007). Esta

classificação está de acordo com a relação Si/Al para esta síntese. Evidenciando que o fator tempo, tem significância quando se trata de síntese deste tipo de material. Podemos observar na Tabela 1, as razões molares Si/Al. O resultado mostra que ambos materiais possuem composições muito próximas, e cujo valor de Si/Al, entre 1,50 a 3,00 para a ZCCLC 12 h e ZCCLC 24 h, o que permite classificá-las como zeólita Y segundo Smolka; Schwuger (1978) e Breck (1974).

**Tabela 1 - Composição da ZCCLC sintetizadas nos tempos 12, 24 e 48 h**

ELEMENTO	ZCCLC 12 H (MASSA%)	ZCCLC 24 H (MASSA%)	ZCCLC 48 H (MASSA%)
Oxigênio	49.529	50.087	50.658
Sódio	11.406	11.228	11.406
Alumínio	15.232	14.994	14.875
Silício	22.926	23.681	21.808
Razão si/al	1.505	1.579	1.466

Fonte: Autor

Já a ZCCLC 48 h, a relação está entre 1,0 e 1,5 resultado, o qual permite classificá-la como faujasita do tipo X conforme visto por Vicente; Lima; Cardoso (2016), Melo (2009) e Hildebrando (2012).

#### 4. CONCLUSÃO

Conclui-se que, a sequência do tipo de tratamento influenciou na obtenção e qualidade do material zeolítico, no que tange a microestrutura e a razão Si/Al, onde a formulação Z-CCLC (zeólita produzida por caulim tratado a 600 °C mais casca de arroz lixiviada e em seguida tratada termicamente), se mostrou mais promissora, obtendo melhores resultados, de acordo com os dados obtidos na literatura.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.: FERNANDES J. C. T. Seletividade da clinoptilolita natural por metais tóxicos em sistemas aquosos, Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de S. Carlos, SP. 2004, 152p.
- 2.: MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. *Cerâmica* [online]. v. 56, n. 340, p.340-346, 2010.
- 3.: MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JÚNIOR, M.; TANNO, L. C.; CUCHIERATO, G. As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: argilas e caulins, *Cerâm. Ind.* v. 9, n. 2, p. 33-46, 2004.
- 4.: MURRAY, H. H. Clays. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5a ed. Weinheim: VHC, Verlagsgesellschaft, 1986.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Deixo os agradecimentos a Pró-reitoria de extensão e assuntos estudantis (PROEX) da UNIFESSPA e ao laboratório de polímeros e processo de transformação de materiais (LPTM) e a orientação do Prof. Dr. Silvio Alex Pereira da Mota.

## CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE REVESTIMENTO RESISTENTE AO DESGASTE APLICADO POR SOLDAGEM

H.H. A, Oliveira<sup>1</sup>  
L. M.F. de Sousa<sup>2</sup>  
P.R. Dias<sup>3</sup>  
M. C. de Carvalho<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, Graduando, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. hellenhagata@unifesspa.edu.br.

<sup>2</sup> Engenharia de Materiais, Graduando, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. Liviafernandes017@gmail.com.

<sup>3</sup> Engenharia de Materiais, Graduando, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. pablo.dias@unifesspa.edu.br.

<sup>4</sup> Engenharia Química, Doutor, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. correa@unifesspa.edu.br

**PALAVRAS-CHAVE:** caracterização; soldagem; desgaste; revestimento; resistência.

### 1. INTRODUÇÃO

Devido aos elevados custos para recuperação e substituição de peças e equipamentos afetados pelo desgaste, os Revestimentos Duros (RD's) se tornaram uma alternativa usual, prolongando a durabilidade e resistência. De acordo com O'brien (2011, o. 469) os RD's geralmente são usados na indústria de processamento mineral, aplicado na forma de revestimento ou depositados como sobreposições de solda em carcaças de aço com intuito de proteger áreas críticas do desgaste.

A norma ISO/TR 13393:2009 (2009) especifica a classificação microestrutural de diversos revestimentos duros aplicados pelo processo de soldagem por fusão, dentre os quais se destaca os Revestimentos de Carbetos de Cromo (RCC's), que segundo Carvalho (2016) é uma das ligas mais resistentes ao desgaste com custo relativamente baixo. A resistência ao desgaste destas ligas se deve a sua microestrutura, que compreende as fases duras como carbetos dispersos em uma matriz de austenita ou de um de seus produtos. Buchely (2005) afirma que RCC's depositados por soldagem possuem resistência ao desgaste definida não apenas pelo tamanho, a forma, a distribuição e a composição química dos carbetos, mas, também a microestrutura da matriz.

Portanto, este trabalho possui como principal objetivo a investigação de um RD aplicado pelo processo de soldagem para sua caracterização através das técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e composição química, correlacionando os resultados da literatura.

### 2. METODOLOGIA

O revestimento foco deste estudo foi aplicado na indústria pelo processo de soldagem, e para analisar a peça, inicialmente, a submeteu aos procedimentos de preparação de amostra padrões, em que foi submetida ao



corte, lixamento, polimento e ataque com reagente ácido revelando a microestrutura para as consequentes análises de microscopia óptica no microscópio óptico Carls Zeiss Axioskop 40 A Pol com software Axion Vision em seguida Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) modelo HITACHI TM3000, acoplado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) modelo SwiftED3000 e análise química no Espectrômetro de emissão óptica Oxford modelo Foundry Master.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

Os resultados da composição química são apresentados na tabela 1. Molibdênio e Cromo atuam com potencial gratificante negativo, pois tendem formar carbetos. Nota-se que há uma baixa concentração de Molibdênio, entretanto há 13,3% de Cromo o que assemelha o material investigado com a composição química dos Ferros Fundidos Branco de Alto Cromo (FFBAC) hipereutético ou hipoeutético, permitindo analogia, embora possuam condições de solidificação completamente diferentes.

**Tabela 1 – Composição química do Revestimento Duro**

Elemento (%)	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
<b>Média (%)</b>	81,0	2,73	1,58	1,14	0,0110	0,0135	13,3	0,0034	0,0594	0,0154

Fonte: Autor (2018).

A quantidade de 2,73% Carbono define o material como hipoeutético, é o elemento mais importante na caracterização, pois se faz determinante na formação de carbetos. Na presença de Silício, a estabilidade dos carbetos pode ser afetada, nota-se a relevante concentração de 1,58% deste elemento na composição, capaz de reduzir a formação de carbetos e consequentemente diminuir a dureza. Farah (1997) afirma que se o silício ultrapassar a quantidade de 1,5 % torna-se prejudicial para o material por favorecer a formação de perlita.

**Figura 1:** Microestrutura do RD com Martensita com eutético de carbetos e austenita



Fonte: Autor (2018).

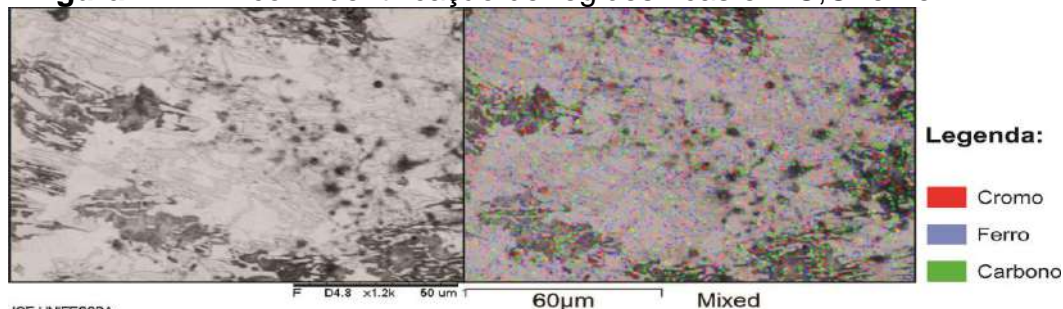
Em contrapartida e concentração de 1,14% de Manganês dificulta a decomposição dos carbetos, Colpaert (2008) explica que a quantidade de manganês pode anular a ação do silício, além de neutralizar a atuação do Enxofre, com 0,0135 % de concentração na presente amostra. Novelli (2004) explica que as baixas concentrações de Fósforo, Níquel e Cobre não possuem



atuação preponderante, bem como é possível observar na tabela 1, esses elementos aparecem em baixas quantidades e nessas condições podem atuar como grafitizantes.

De acordo com os parâmetros da composição química exposto na tabela 1, a norma ISO/TR 13393:2009(2009) classifica este material como um revestimento E-H-Fe-MEK Martensita com eutético de carbeto e austenita. A microestrutura exibida na figura 1 é marcada pela matriz de austenítica e carbeto eutéticos secundários ( $M_7C_3$ ) nas regiões interdendríticas.

**Figura 2:** MEV com identificação de regiões ricas em C,Cr e Fe



Fonte: Autor (2018).

Também é possível constatar no MEV com mapeamento (figura 2) as regiões morfológicas dos elementos de maior ocorrência na composição (carbono, cromo e ferro).

#### 4. CONCLUSÃO

Contudo, por meio das análises qualitativas e quantitativas o revestimento duro depositado por soldagem foi caracterizado como um Revestimento de Carbeto de Cromo. Sua resistência à abrasão excepcional resulta principalmente da presença de  $M_7C_3$ , tanto como a presença de martensita, embora as propriedades da matriz austenítica também contribuam para a resistência ao desgaste.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 5.1.: NOVELLI, L. Contribuição aos estudos dos mecanismos de interação das partículas abrasivas com as microestruturas de ferros fundidos em processo de desgaste. Dissertação de Mestrado. REDEMAT. Ouro Preto, 2004.
- 5.2.: FARAH, A. Desenvolvimento de uma liga de ferro fundido branco alto Cromo com Nióbio, tratada termicamente, para resistência ao desgaste abrasivo. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Carlos, 1997.
- 5.3.: COLPAERT, H., Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns, 4ª. ed. São Paulo, Edgard Blucher, 2008.
- 5.4.: CARVALHO, M.C. Análise Microestrutural e de propriedades de revestimentos soldados por SAW e GMAW-CW. Tese de Doutorado. PRODERNA, 2016.
- 5.5.: Buchely, M. F., Gutierrez, J. C., Leon, L. M. and Toro, A., "The Effect of Microstructure on Abrasive Wear of Hardfacing Alloys," Wear, 259, 2005, 52-61.
- 5.6.: O'BRIEN, A., Welding Handbook, Materials and Applications, Part 1 - 7. Surfacing Materials. American Welding Society (AWS) 9th Ed., vol. 4, P. 453-512, 2011.
- 5.7.: ISO/TR 13393, Welding consumables - Hardfacing - classification - Microstructures: (ISO/TR 13393:2009). 1st. Ed., 2009.

# PREPARAÇÃO DE VITROCERÂMICAS CONDUTORAS POR ÍON SÓDIO COM ESTRUTURA NASICON CONTENDO Sc

L.A. Silva <sup>1</sup>, J.F. Ortiz-Mosquera <sup>2</sup>, A.C.M. Rodrigues <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, Aluno de iniciação científica, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos, São Paulo, Brasil.  
E-mail: lucassilva96.materiais@gmail.com

<sup>2</sup> Engenharia Física, Doutorando, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos, São Paulo, Brasil. E-mail: felipeortiz980@hotmail.com

<sup>3</sup> Engenharia de materiais, Professora Doutora, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos, São Paulo, Brasil. E-mail: acmr@ufscar.br

**PALAVRAS-CHAVE:** Baterias; Eletrólitos; Condutividade Iônica; Estrutura NASICON contendo Sc; Vitrocerâmica.

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de baterias de alta performance é de extrema importância para o avanço da indústria eletrônica, de comunicação e da informação. Todavia, para o desenvolvimento e otimização do desempenho das mesmas, aspectos relacionados ao custo, segurança, reciclabilidade e eficiência devem ser melhorados. Os eletrólitos são componentes essenciais às baterias, pois são responsáveis pela densidade de carga e vida útil das mesmas. Nesse contexto os materiais de estrutura Nasicon (Sodium Super Ionic Conductor) de fórmula geral  $A_xM'_xM_{2-x}(PO_4)_3$  (A é um íon alcalino, M é um metal de transição com valência 4<sup>+</sup> ou 3<sup>+</sup> e M' é um metal de transição com valência 3<sup>+</sup> ou 4<sup>+</sup>) são bons candidatos a eletrólitos sólidos devido a sua estrutura cristalina com túneis que favorece a condutividade iônicas [1]. Os materiais Nasicon sinterizados tornaram-se atraentes para utilização como eletrólitos sólidos devido a sua boa estabilidade química e elevada condutividade iônica. No entanto, muitas vezes, a síntese pela rota clássica de reação em estado sólido seguida de sinterização, leva a materiais com elevada porosidade. A fabricação desses materiais via rota das vitrocerâmicas possui várias vantagens como facilidade de obtenção em formas e tamanhos desejados e baixa porosidade [2]. Sendo assim, o presente projeto de pesquisa teve como objetivo de sintetizar e caracterizar vitrocerâmicas do sistema  $Na_{3.4+x}Sc_{2-x}Al_xSi_{0.4}P_{2.6}O_{12}$  (X=1,5) (NASSP) a partir de diferentes tratamentos térmicos, para verificar a influência da substituição do íon escândio ( $Sc^{3+}$  o Sc tem estado de oxidação +3) pelo íon alumínio ( $Al^{+3}$ ) na habilidade de formação de vidros (glass forming ability) e a influência de diferentes tratamentos térmicos de cristalização na condutividade iônica da vitrocerâmica resultante.

## 2. METODOLOGIA

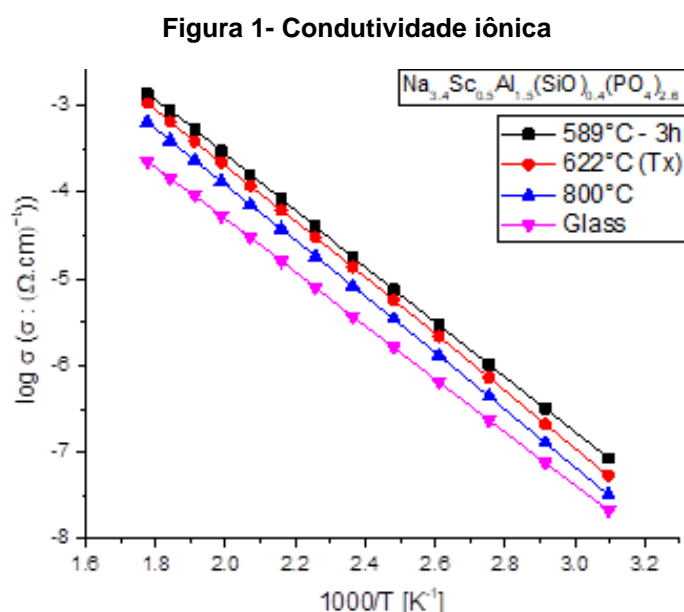
A vitrocerâmica de composição  $Na_{3.4}Sc_{0.5}Al_{1.5}(SiO_4)_{0.4}(PO_4)_{2.6}$  foi fabricada por técnica convencional de fusão de um vidro precursor e a subsequente cristalização do vidro a partir de diferentes tratamentos térmicos. Inicialmente os reagentes de partida ( $Na_2CO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $(NH_4)_2H(PO_4)_3$ ) foram pesados e misturados durante 12 horas em um moinho de rolo para realizar uma homogeneização mais

efetiva entre os mesmos. A mistura em pó foi tratada termicamente a 700 °C durante 1 h para a decomposição da amônia presente no  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  e do  $\text{CO}_2$  presente no  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Subsequentemente as misturas foram fundidas a 1450 °C / 30min num forno de alta temperatura de carregamento inferior (Deltech Inc, Denver, Colorado) e utilizando um cadinho de platina. A etapa seguinte consiste na caracterização térmica dos vidros precursores a partir de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) utilizando NETZSCH, Thermische Analyse DSC 404 célula equipada com controlador TASC 414/3, para conhecer as suas temperaturas características que são a temperatura de transição vítrea,  $T_g$  e a temperatura de cristalização,  $T_x$ . Posteriormente, o vidro precursor foi submetido a diferentes tratamentos térmicos simples (apenas um patamar de temperatura de tratamento) na sua temperatura de cristalização ( $T_x$ ) e em temperaturas maiores que  $T_x$ , a fim de cristalizá-lo.

As vitrocerâmicas obtidas foram caracterizadas estruturalmente com difração de raios X a fim de identificar as fases cristalinas presentes nelas. O equipamento utilizado foi um difratômetro Regaku Última IV utilizando radiação  $\text{Cu K}\alpha$ . Finalmente, a condutividade iônica do vidro precursor e das vitrocerâmicas foi determinada por espectroscopia de impedância, na faixa de frequência de 1 MHz a 1 Hz e na faixa de temperatura de 313 a 573 K utilizando um analisador de impedância Alpha-A High Performance Frequency Analyzer Novocontrol e uma voltagem de 300 mV.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

As temperaturas de transição vítrea e de cristalização determinadas por calorimetria diferencial de varreduras (DSC) são  $T_g=513^\circ\text{C}$  e  $T_x=622^\circ\text{C}$  respectivamente. A caracterização por difração de raios X permitiu comprovar a natureza amorfa dos vidros precursores pois não foram observados picos relacionados com fases cristalinas presentes. Em relação aos difratogramas das vitrocerâmicas foi observada a presença da fase NASICON em todas as amostras e não foi observada a presença de nenhuma fase secundária.



Fonte 1: Origin8 (2017)

Dito isso, as condutividades iônicas das amostras foram determinadas para cada temperatura de tratamento térmico, considerando a resistência elétrica, área e espessura da amostra. Como a condutividade iônica em materiais policristalinos é um mecanismo termicamente ativado que satisfaz a equação de Arrhenius foram construídas as retas de Arrhenius conforme Figura 1.

A regressão linear das retas de Arrhenius permitiu determinar os valores de energia de ativação de condução, logaritmo do fator pré-exponencial ( $\log \sigma_0$ ) e as condutividade elétricas (em 300°C e 25°C) conforme Tabela 1.

**Tabela 1- Resultados da caracterização elétrica**

	$\sigma_T$ (25°C)	$\sigma_T$ (300°C)	Energia de ativação	Log ( $\sigma_0$ )
<b>Glass</b>	$1.650 \times 10^{-09}$	$2.463 \times 10^{-04}$	$0.638 + 0.001$	$2.002 + 0.016$
<b>589°C</b>	$1.292 \times 10^{-08}$	$1.811 \times 10^{-03}$	$0.635 + 0.001$	$2.839 + 0.017$
<b>622°C (Tx)</b>	$8.439 \times 10^{-09}$	$1.400 \times 10^{-03}$	$0.644 + 0.002$	$2.807 + 0.018$
<b>800°C</b>	$5.126 \times 10^{-09}$	$8.488 \times 10^{-04}$	$0.644 + 0.002$	$2.588 + 0.018$

Legenda: 1. Resultados: Condutividade elétrica a 300°C e 25°C, energia de ativação de condução, e logaritmo do termo pré-exponencial do vidro precursor e das vitrocerâmicas. Os erros indicados são erros matemáticos fornecidos pela regressão linear.

Analisando os valores de condutividade das diferentes vitrocerâmicas pode-se observar que há uma tendência na diminuição da condutividade conforme aumenta a temperatura de tratamento de cristalização e que a vitrocerâmica mais condutora foi aquela obtida em 589°C. Esse fato deve-se a que a energia de ativação da amostra obtida em 589°C é menor. Quando comparadas as amostras de 622°C e 800°C é observado que as duas apresentam a mesma energia de ativação. Nesse sentido a amostra de 622°C é mais condutora pelo fato de ter um maior valor de Log  $\sigma_0$ .

#### 4. CONCLUSÃO

A inclusão de alumínio no sistema  $\text{Na}_{3.4+x}\text{Sc}_{2-x}\text{Al}_x\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12}$  ( $X=1,5$ ) favoreceu a vitrificação do sistema e a formação de um vidro precursor que apresentou um caráter amorfo segundo caracterização realizada por difração de raios X. Após a cristalização do vidro a partir de diferentes tratamentos foi observada a presença da fase NASICON em todas as vitrocerâmicas obtidas. A caracterização elétrica realizada por espectroscopia de impedância complexa permitiu observar que o aumento da temperatura de tratamento térmico para obtenção das vitrocerâmicas levou a uma diminuição na condutividade iônica. A vitrocerâmica mais condutora no presente trabalho exibe uma condutividade de  $1.811 \times 10^{-03}$  em 300°C. Esse valor é uma ordem de grandeza maior do que o valor do seu vidro precursor o que comprova a natureza especial da estrutura NASICON na condutividade iônica.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K.B. Hueso, M. Armand, T. Rojo, Energy Environ Sci. 6 (2013) 734-749
- [2] J.L. Narváez-Semanate, A.C.M. Rodrigues, Solid State Ionics 181 (2010) 1197-1204.

#### 6. AGRADECIMENTOS

O presente projeto de pesquisa agradece à FAPESP e ao grupo CeRTEV.





## ESTUDO DA MICROESTRUTURA E DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE SEM LUBRIFICAÇÃO DE UMA LIGA MONOTÉTICA TERNÁRIA Al-Bi-Cu

V.E., Pinotti<sup>1</sup>; R.V., Reyes<sup>2</sup>; C.R.M., Afonso<sup>3</sup>; J.E., Spinelli<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa, São Carlos, São Paulo, Brasil. E-mail: vitorpinotti@hotmail.com

<sup>2</sup> Doutorando em Ciência Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, PPGCEM, São Carlos, São Paulo, Brasil. E-mail: rodrigoavreyes@gmail.com

<sup>3</sup> Professor do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) - UFSCar, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa, São Carlos, São Paulo, Brasil. E-mail: conrado@ufscar.br

<sup>4</sup> Professor do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) - UFSCar, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa, São Carlos, São Paulo, Brasil. E-mail: spinelli@ufscar.br

**PALAVRAS-CHAVE:** ligas monotéticas; Al-Bi-Cu; microestrutura; desgaste.

### 1. INTRODUÇÃO

Ligas de alumínio dispersas com bismuto, chumbo e índio apresentam aplicações promissoras em componentes automotivos resistentes ao desgaste. Essas dispersões de elementos de baixa temperatura de fusão diminuem a dureza e escoam facilmente em condições de deslizamento, resultando em um comportamento tribológico favorável. Estes elementos são considerados sólidos lubrificantes. As ligas monotéticas atraíram atenção devido aos seus potenciais únicos de aplicações, incluindo materiais para mancais, catalisadores, ímãs permanentes, materiais porosos, contatos elétricos e finas partículas supercondutoras, entre outras<sup>[1]</sup>. Ligas binárias Al-Bi, Al-Pb e Al-In já foram bastante estudadas, especialmente no que concerne seu desenvolvimento microestrutural e morfológico<sup>[2]</sup>. A adição de terceiros elementos é tida como positiva no sentido de melhorar a capacidade de suportar cargas destes materiais<sup>[1]</sup>. Estudos envolvendo ligas monotéticas ternárias são bastante escassos na literatura, no que diz respeito a estudos enfatizando a influência dos parâmetros térmicos de solidificação na microestrutura/morfologia, especialmente no caso de condições transitórias de extração de calor.

Dentro do citado contexto, esta pesquisa tem como objetivo estabelecer inter-relações entre parâmetros microestruturais e parâmetros térmicos de solidificação para a liga ternária Al-3.2%Bi-3%Cu (% em massa), assim como verificar a influência da microestrutura na resistência ao desgaste.

### 2. METODOLOGIA

A liga Al-3,2%-3,0%Cu foi obtida utilizando a técnica de solidificação direcional, por meio da qual puderam ser determinadas as evoluções experimentais tanto dos parâmetros térmicos (velocidade da frente monotética, taxa de resfriamento e gradiente térmico) quanto dos parâmetros microestruturais (espaçamentos entre glóbulos de Bi e seus respectivos diâmetros) ao longo do lingote. A análise micrográfica foi realizada utilizando microscopia óptica (MO), e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Correlações experimentais do tipo espaçamento vs. taxa de resfriamento e espaçamento vs. velocidade da frente monotética foram determinadas à partir da análise dos perfis térmicos. A evolução dos espaçamentos entre partículas de Bi também foi obtida através de medições feitas utilizando o software ImageJ. Análises via Difração de Raios-X (DRX) foram realizadas para verificar as fases



formadas e confrontar os resultados obtidos com simulações feitas com o software Thermo-Calc®.

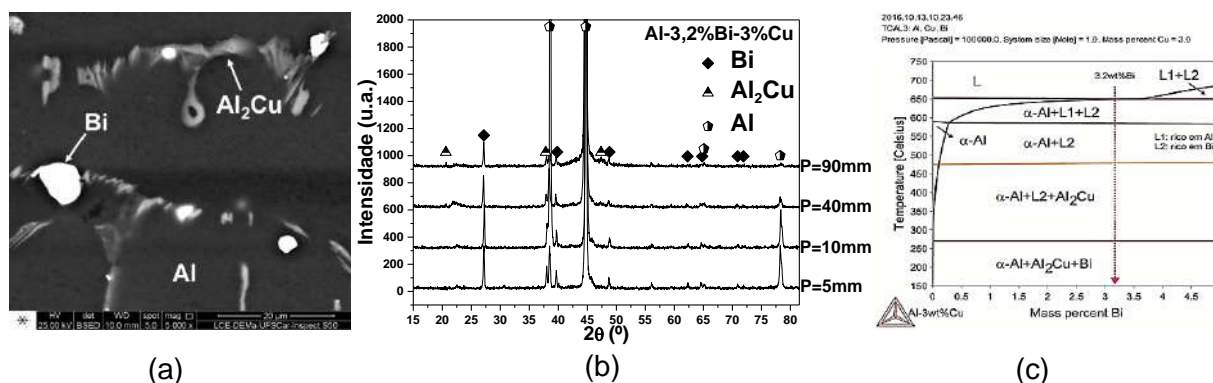
Os ensaios de desgaste por microadesão por esfera rotativa fixa foram realizados, com o intuito de determinar a resistência ao desgaste desta liga frente às diferentes microestruturas adquiridas ao longo do lingote. Os experimentos foram realizados em amostras de diferentes posições (P) a partir da superfície refrigerada do lingote, as quais foram ensaiadas com tempos de 10, 20, 30, 40 e 60 minutos. Imagens das calotas esféricas formadas foram obtidas com o auxílio de um estereoscópio, possibilitando as medições dos diâmetros das calotas e posterior cálculo do volume desgastado. As superfícies desgastadas e morfologias obtidas a partir de diferentes posições foram analisadas via MEV, utilizando detectores de elétrons secundários e elétrons retroespalhados, para que os mecanismos de desgaste que agiram nos ensaios pudessem ser identificados, assim como a influência da microestrutura e dos componentes da liga nesses mecanismos.

A última etapa destinou-se à caracterização dos *debris* produzidos nos ensaios de desgaste, estes foram levados à análise de MEV, onde foi realizado Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), para análise da composição química. Pelo menos 10 análises EDS foram realizadas para os *debris* coletados durante o ensaio de desgaste com duração de 60 minutos, considerando as posições  $P=0,3\text{mm}$  ( $\lambda_{\text{Bi}}=9\mu\text{m}$ ) e  $P=15\text{mm}$  ( $\lambda_{\text{Bi}}=25\mu\text{m}$ ).

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A Figura 1 (a) mostra uma microestrutura longitudinal da posição 30mm, associada a uma taxa de resfriamento de  $1,6\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ , sendo que o espectro de taxas de resfriamento analisado variou entre  $17,6^{\circ}\text{C/s}$  e  $0,15^{\circ}\text{C/s}$ . As fases formadas foram: a matriz rica em alumínio, glóbulos de Bi dispersos e o intermetálico  $\text{Al}_2\text{Cu}$  (Figura 1(a)). As Figuras 1 (b) e 1 (c) identificam as fases formadas através de DRX e simulação via Thermo-Calc®.

**Figura 1 – (a) Microestrutura típica da liga Al-3,2Bi-3%Cu; (b) Espectros de DRX correspondentes a diferentes taxas de resfriamento; (c) Diagrama de fases pseudo-binário obtido via Thermo-Calc®**

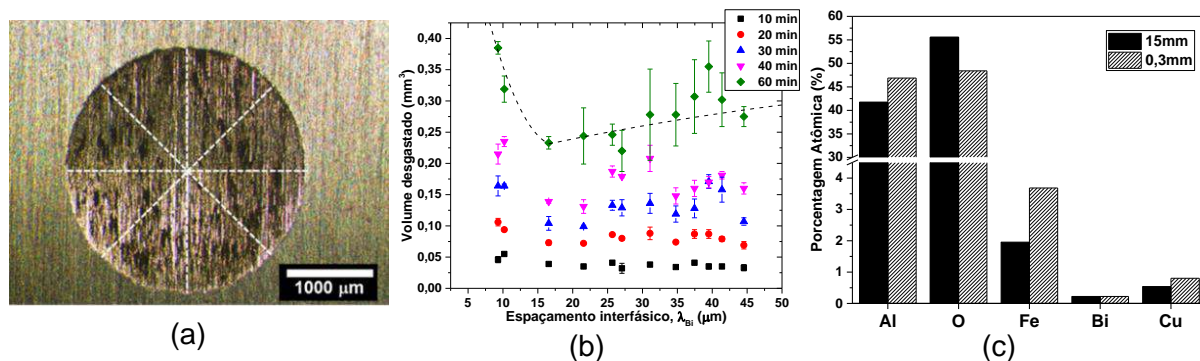


A Figura 2 (a) mostra uma calota obtida no ensaio de desgaste, as linhas pontilhadas indicam a maneira como os diâmetros foram medidos. A relação obtida entre volume desgastado x espaçamento dos glóbulos de Bi está representada na Figura 2 (b), nela observa-se uma inversão do comportamento evidenciado. Para  $\lambda_{\text{Bi}} > 16\text{ }\mu\text{m}$  o aumento do volume de desgaste está associado com o aumento do

espaçamento entre partículas de Bi. Nesta zona microestrutural uma melhor distribuição de Bi resulta em maior resistência ao desgaste. No entanto, para  $\lambda_{Bi} < 16 \mu m$  ocorre uma inversão deste comportamento, com maiores volumes de desgaste relacionando-se as amostras com alto grau de refinamento.

O aumento no volume desgastado para  $\lambda_{Bi} < 16 \mu m$  pode ser explicado através de análises MEV-EDS (Figura 2 (c)), contendo maiores valores de Cu, Fe e Al. Para posições associadas com altas taxas de resfriamento e refino microestrutural efetivo ( $P=0,3mm$ ), foi observado um desgaste predominantemente oxidativo, provavelmente com maior volume de óxidos de Fe e Al. Isso resultou no aumento do volume de desgaste. Nas amostras associadas com  $\lambda_{Bi} > 16 \mu m$  ocorreu um predomínio de desgaste por delaminação, indicação do predomínio de desgaste adesivo frente ao oxidativo. Nestas amostras o efeito lubrificante do Bi parece ser predominante no controle do desgaste, ao passo que para amostras Al-Bi-Cu com microestrutura mais refinada os óxidos interrompem as camadas lubrificantes formadas pelo Bi, induzindo redução na resistência ao desgaste.

**Figura 2 – (a) Calota analisa por estereoscópio; (b) Relação volume desgastado x espaçamento entre glóbulos de Bi; (c) EDS realizados para os debris gerados.**



#### 4. CONCLUSÕES

Conclui-se que a liga Al-3,2%Bi-3,0%Cu possui tendências experimentais reversas de volume de desgaste vs espaçamento interfásico. Para  $\lambda_{Bi}$  mais refinado ( $\lambda_{Bi} < 16 \mu m$ ), o maior volume desgastado parece estar associado ao predominante desgaste oxidativo, enquanto que amostras com microestrutura mais grosseira ( $\lambda_{Bi} > 16 \mu m$ ), evidenciam o predomínio de desgaste por delaminação, de modo, que os glóbulos de Bi favorecem o efeito lubrificante.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RAN, G.; ZHOU, J.; XI, S.; LI, P. Microstructure and morphology of Al-Pb bearing alloy synthesized by mechanical alloying and hot extrusion, Journal of Alloys and Compounds, v. 419, pp. 66-70, 2006;
- [2] GRUGEL, R. N.; HELLAWELL, A. Alloy Solidification in Systems Containing a Liquid Miscibility Gap, Metallurgical Transactions A, v. 12 A, pp. 669-681, 1981.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem os apoios financeiros da FAPESP (Auxílio FAPESP N. 2017/12741-6, Processos N. 2015/11863-5 e 2016/04016-7) e do CNPq (Processo 400506/2016-5). Além disso, agradecem ao Laboratório de Engenharia de Superfícies da EESC-USP pela utilização do equipamento de desgaste.

## ESTUDO COMPARATIVO DAS CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS DIFERENTES TIPOS DE GIPSITA EXPLORADAS NO POLO GESSEIRO DO ARARIPE: UMA REVISÃO

M. C. A, LIRA<sup>1</sup>  
P.H.P, LIMA<sup>2</sup>  
M. I, BRASILEIRO<sup>3</sup>  
L. S, NEIVA<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduanda, UFCA, Juazeiro do Norte, Ceará, Brasil. marcela.cristine@hotmail.com

<sup>2</sup> Graduando, UFCA, Juazeiro do Norte, Ceará, Brasil. pinheiro.pedroh18@gmail.com

<sup>3</sup> Professora, Doutora, UFCA, Juazeiro do Norte, Ceará, Brasil. isabel.rodrigues@ufca.edu.br

<sup>4</sup> Professora, Doutora, UFCA, Juazeiro do Norte, Ceará, Brasil. laedna.neiva@ufca.edu.br

**PALAVRAS-CHAVE:** Tipos de gipsita; estudo comparativo; Polo gesso do Araripe.

### 1. INTRODUÇÃO

A gipsita é um mineral constituído de sulfato de cálcio diidratado que apresenta fórmula química  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e composição estequiométrica média: 32,5% de CaO, 46,6% de  $\text{SO}_3$  e 20,9% de  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>(1)</sup>. O beneficiamento da gipsita consiste nas etapas de britagem, moagem grossa, estocagem, secagem, moagem fina e acondicionamento <sup>(2)</sup>. Posteriormente o mineral é submetido a um processo de calcinação a temperaturas que variam entre 125°C a 160°C, onde este é transformado no hemiidrato do sulfato de cálcio, perdendo 3/2 da sua água de cristalização, obtendo-se assim  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  <sup>(3)</sup>. A gipsita em sua forma parcialmente desidratada é denominada comercialmente de gesso e as suas principais aplicações decorrem da capacidade que este produto apresenta de recuperar rapidamente sua água de cristalização através de uma reação exotérmica de reidratação, adquirindo assim consistência mecânica. O gesso encontra a sua maior aplicação na construção civil, embora também seja muito utilizado na confecção de moldes para as indústrias cerâmica, metalúrgica e de plásticos, em moldes artísticos, ortopédicos e dentários, etc. <sup>(4)</sup>. A gipsita *in natura*, é amplamente utilizada na agricultura como corretivo de solos e no processo de fabricação do cimento Portland, atuando como aglomerante retardatário do tempo de pega deste <sup>(1)</sup>. As propriedades dos produtos da calcinação da gipsita estão intimamente relacionadas a origem do mineral, podendo esta apresentar-se em variedades mineralógicas distintas.

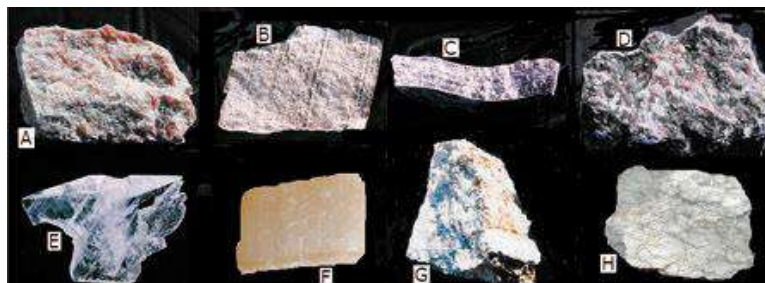
Seguindo esta linha de raciocínio o objetivo deste trabalho é investigar os diferentes tipos de gipsita exploradas no polo gesso do Araripe e comparar suas características e propriedades. Faz parte do objetivo deste trabalho catalogar informações que servirão de base para a execução de trabalhos futuros bem como para a realização de consultorias industriais na área objeto deste estudo.

### REVISÃO DA LITERATURA

A gipsita ocorre em forma de camadas em rochas sedimentares, sendo formadas em regiões de clima predominantemente árido como resultado da evaporação de águas salobras <sup>(4)</sup>. O mineral é comumente encontrado associado a outros minerais de sulfato de cálcio, como a variedade desidratada Anidrita ( $\text{CaSO}_4$ )

e, raramente, a forma semi-hidratada, Bassanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ) <sup>(1)</sup>. Além destas variedades mineralógicas as jazidas de gipsita podem apresentar outros contaminantes, como: argilas, quartzo, carbonatos de cálcio e magnésio, cloretos e outros sulfatos <sup>(4)</sup>. As reservas de gipsita são abundantes em países que apresentam depósitos minerais que ocorrem associados a bacias sedimentares. Atualmente, os maiores produtores mundiais de gipsita são Estados Unidos, Canadá, China, França, Irã, Japão, Tailândia, México e Espanha <sup>(5)</sup>. No território brasileiro a principal fonte de obtenção do gesso empregado na indústria está localizada na região da Bacia Sedimentar do Araripe, que abrange os estados do Pernambuco, Piauí e Ceará. Os municípios de Araripina, Bodocó, Ipubi, Ouricuri e Trindade, no estado de Pernambuco, constituem o polo gesseiro do Araripe, região que abrange minerações e indústrias de beneficiamento da gipsita <sup>(2)</sup>. Em 2014 o polo gesseiro do Araripe foi responsável por 84,3% de toda a produção nacional, o equivalente a 2.908.000 t <sup>(7)</sup>. O minério gipsífero da região é classificado como de excelente qualidade industrial, devido a uma consistente concentração de sulfatos, da ordem de 95% de pureza <sup>(8)</sup>. A região do Araripe compreende diferentes variedades mineralógicas da Gipsita (Figura 1), sendo estas: cocadinha, rapadura, Johnson, estrelinha, alabastro e selenita e anidrita <sup>(6)</sup>.

**Figura 1 - Variedades de gipsita e amostra de Anidrita encontradas na região do Araripe: (A) Johnson; (B) Cocadinha; (C) Rapadura; (D) Estrelinha; (E) Selenita; (F) Alabastro; (G) Boró e (H) Anidrita.**



Fonte: Baltar e Freitas (2012)

A gipsita apresenta estrutura cristalina monoclinica, enquanto que o hemidrato apresenta sistema hexagonal. A dureza varia de 1,5 a 3, e a densidade relativa é 2,32, não sendo considerado um mineral de elevado peso específico <sup>(8)</sup>. A partir do mineral são produzidos o gesso  $\alpha$  e  $\beta$ , com processos de fabricação e aplicações diferentes. Para a obtenção do gesso  $\alpha$  é utilizada a variedade mais pura da gipsita, a pedra Johnson <sup>(9)</sup>. O processo de calcinação sob temperatura e pressões rigorosamente controladas em forno autoclave derivam em um hemidrato de composição homogênea e menos poroso, caracterizado por apresentar cristais compactos, regulares e resistentes. Após a reidratação do gesso  $\alpha$  o produto obtido apresenta maior resistência mecânica, menor consistência e menor expansão <sup>(6)</sup>.

A produção de gesso  $\beta$  é obtida a partir das espécies cocadinha, rapadura e estrelinha <sup>(9)</sup>. O processo de calcinação do gesso  $\beta$  é realizado em fornos que operam entre 125 e 160°C, sob pressão atmosférica. O produto obtido apresenta cristais irregulares e porosos, fenômenos decorrentes da forma como a água de cristalização



foi liberada durante o aquecimento do mineral <sup>(1)</sup>. A utilização de cada uma dessas variedades depende da finalidade industrial a que se destina.

## 2. CONCLUSÃO

De acordo com este estudo pôde-se concluir que os principais tipos de gipsita exploradas e processadas no polo gesseiro do Araripe, segundo a literatura, são conhecidas pelas seguintes terminologias: Cocadinha, Rapadura, Estrelinha e Johnson. Ainda segundo os dados consultados o tipo de estrutura do material obtido após a calcinação da gipsita é influenciado pela concentração de sulfato de cálcio e pelas condições do processamento aplicado ao minério. O gesso obtido a partir da calcinação da gipsita do tipo Johnson é apontado, nas referências deste estudo, como o que apresenta a maior resistência mecânica; esta informação certamente está associada ao seu baixo teor de impurezas, baixos valores referentes ao volume e diâmetro de poros e ao alto grau de regularidade da sua estrutura cristalina. Outras variedades mineralógicas da gipsita, tais como os tipos Rapadura e Cocadinha, são amplamente utilizadas na cadeia da construção civil, por apresentarem resistências mecânicas em conformidade com as exigências técnicas para esta aplicação além de estarem associadas a um menor custo em comparação ao tipo Johnson.

## 3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BALTAR, C. A. M., BASTOS, F. F., LUZ, A. B. **Rochas e Minerais industriais: Gipsita**. 2ª edição. Rio de Janeiro: CETEM-MCT. c.23, p. 505-526, 2008.
- [2] BARBOSA, A. A., FERRAZ, A. V., SANTOS, G. A. **Caracterização química, mecânica e morfológica do gesso  $\beta$  obtido do polo do Araripe**. Universidade Federal do Vale do São Francisco. Revista Cerâmica n. 60, p. 501-508, 2014.
- [3] COSTA, J. E. B. **Análise comparativa entre as propriedades do gesso obtido do rejeito da produção de sal e gessos comerciais**. 2013. 73f. Dissertação de mestrado, Natal, RN. 2013.
- [4] SOBRINHO, A. C. et al. **Gipsita: Balanço Mineral Brasileiro**, DNPM/PE (2001).
- [5] JORGENSEN, D. B. **Gypsum and Anhydrite**. Industrial Minerals and Rocks, 6th edition. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, p. 571-581. 1994.
- [6] BALTAR, C. A. M.; FREITAS, E. G. **Produção de gesso no Brasil: mineração e processamento**: capítulo de livro. Universidade de Coimbra, Portugal, 2012.
- [7] FILHO, A. A. Q., NETO, A. A. A., DANTAS, J. O. C. **Sumário mineral: Gipsita**. v.15, 2015.
- [8] OLIVEIRA, F. M. C, et al. **Características mineralógicas e cristalográficas da gipsita do Araripe**. HOLOS, Ano 28, v.5, 2012.
- [9] BALTAR, C. A. M.; BASTOS, F. F.; LUZ, A. B. **Minería y calcinación en el pólo yesero de Pernambuco (Brasil)**. Boletín geológico y minero, 117 (4):695-702, Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 2006.

## 4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal do Cariri – UFCA – pelos recursos financeiros e infra-estruturais dispensados para a realização deste trabalho de pesquisa.

# NANOCOMPOSITOS A BASE DE Mg PARA ARMAZENAGEM DE HIDROGENIO COM ADITIVOS CONTENDO Zr OU Fe

L., Varoto<sup>1</sup>, D. R., Leiva<sup>2</sup>, W. J., Botta Filho<sup>3</sup>, F. J., Antiqueira<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, São Paulo - Brasil. [lucasv1996@hotmail.com](mailto:lucasv1996@hotmail.com)

<sup>2</sup> Engenheiro de Materiais, Doutor, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, São Paulo - Brasil. [daniel.leiva@ufscar.br](mailto:daniel.leiva@ufscar.br)

<sup>3</sup> Engenheiro de Materiais, Doutor, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, São Paulo - Brasil. [wjbotta@ufscar.br](mailto:wjbotta@ufscar.br)

<sup>4</sup> Engenheiro Mecânico, Mestre, Laboratório de Hidrogênio em Metais (LHM) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, São Carlos, São Paulo - Brasil. [fantiqueira@ppgcm.ufscar.br](mailto:fantiqueira@ppgcm.ufscar.br)

**PALAVRAS-CHAVE:** metais; armazenagem; hidrogênio; nanocompósitos; energia.

## 1. INTRODUÇÃO

Ligas metálicas nanocristalinas e nanocompósitos têm sido desenvolvidas para contornar os problemas de capacidade de armazenagem e de cinética de absorção/dessorção de hidrogênio. A pesquisa dessas ligas para armazenagem de hidrogênio baseia-se no fato de que elas apresentam alta área superficial e alta densidade de contornos de grão. Essas características estruturais favorecem a absorção e dessorção de H<sub>2</sub> <sup>[1]</sup>. Por outro lado, o estudo de compósitos para armazenagem de hidrogênio está baseado no princípio de sinergia entre seus componentes, ou seja, os compósitos possuem melhores propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio que seus componentes individuais. Estes compósitos, em geral, são formados por dois componentes: um majoritário, com alta capacidade de absorção de hidrogênio, e um minoritário, com alta atividade superficial<sup>[2]</sup>. A combinação de alta fração volumétrica de contornos com a atividade superficial dos aditivos faz com que os nanocompósitos tenham propriedades atrativas de armazenagem.

Diferentes tipos de processamento estão associados à utilização de uma moagem de alta energia: elaboração mecânica de ligas (mechanical alloying), moagem convencional (mechanical milling), ou moagem reativa (reactive milling). O processamento de pós por moagem de alta energia permite uma mistura a nível atômico acompanhada por um intenso trabalho mecânico dos materiais constituintes. Dessa forma, é possível produzir nanocompósitos ou ligas nanocristalinas a partir de misturas de pós elementares, compostos ou elementos reativos, ou ainda de pós de ligas <sup>[3]</sup>. Durante o processamento por HEBM as partículas de pó são repetidamente achatadas, soldadas a frio, fraturadas e soldadas a frio novamente. A força do impacto das esferas deforma plasticamente as partículas levando a seu encruamento e posterior fratura. As novas superfícies criadas se soldam às partículas, o que leva a um aumento do tamanho médio de partícula nos estágios iniciais de moagem.

Outra forma de obtenção de ligas de microestrutura refinada, e em alguns casos mesmo nanocristalinas, é através de processos de deformação plástica severa (SPD, *severe plastic deformation*). A aplicação de técnicas de SPD, como extrusão em canal angular (ECAP – *equal channel angular pressing*), laminação ou forjamento extensivos à frio ou ainda torção sob alta pressão (HPT – *high pressure torsion*) pode resultar na



obtenção de uma microestrutura bastante refinada, com grãos sub-micrométricos ou mesmo nanométricos <sup>[4]</sup>. A alta densidade de contornos de grão fornece caminhos efetivos para difusão rápida do hidrogênio no metal, melhorando a cinética de absorção/dessorção.

No presente projeto de pesquisa, propõe-se a preparação de nanocompósitos à base de  $MgH_2$  com aditivos contendo Zr ou Fe. Serão avaliadas composições contendo os elementos metálicos; combinados com flúor, ou ainda como componentes em ligas metálicas amorfas. O sistema que apresentar as melhores propriedades de armazenagem de hidrogênio será selecionado para testes com diferentes teores do aditivo e usando laminação a frio (CR, cold rolling) como rota de processamento, a qual apresenta vantagem significativa de custo sobre a HEBM. As microestruturas e morfologias obtidas serão avaliadas por diferentes técnicas de caracterização estrutural e correlacionadas às propriedades de absorção de  $H_2$  correspondentes.

## **2. METODOLOGIA**

No presente projeto de pesquisa, serão preparados diferentes nanocompósitos à base de  $MgH_2$  com diferentes aditivos contendo Zr ou Fe. Três famílias de aditivos serão consideradas: os elementos metálicos; compostos com a presença de flúor; ligas metálicas amorfas. A composição que apresentar as melhores propriedades de armazenagem de hidrogênio será selecionada para testes com diferentes teores do aditivo usando laminação a frio (CR, cold rolling) como rota de processamento, a qual apresenta vantagem significativa de custo sobre a HEBM. As microestruturas e morfologias obtidas serão avaliadas por diferentes técnicas de caracterização estrutural e correlacionadas às propriedades de absorção de  $H_2$  correspondentes. A evolução das fases formadas durante o processamento e durante o carregamento com hidrogênio será avaliada por difração de raios-X (DRX). Análises morfológicas e de distribuição das fases presentes serão realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades de absorção/dessorção de  $H_2$  serão determinadas através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e medidas cinéticas pelo método de Sievert.

Os nanocompósitos a serem estudados são à base de Mg, pois este é um elemento abundante e que forma hidretos de alta densidade volumétrica de energia. Diferentes aditivos serão avaliados quanto à sua capacidade de aperfeiçoar as propriedades cinéticas de reação do magnésio com o hidrogênio: Zircônio metálico - Zr; Ferro metálico - Fe; Flúor Zirconato de Potássio -  $F_6K_2Zr$ ; Fluoreto de Ferro -  $FeF_3$ ; Liga amorfa à base de Zircônio -  $(Cu_{50}Zr_{50})_{98}Ni_2$ ; Liga amorfa à base de Ferro - Metglas 2605.

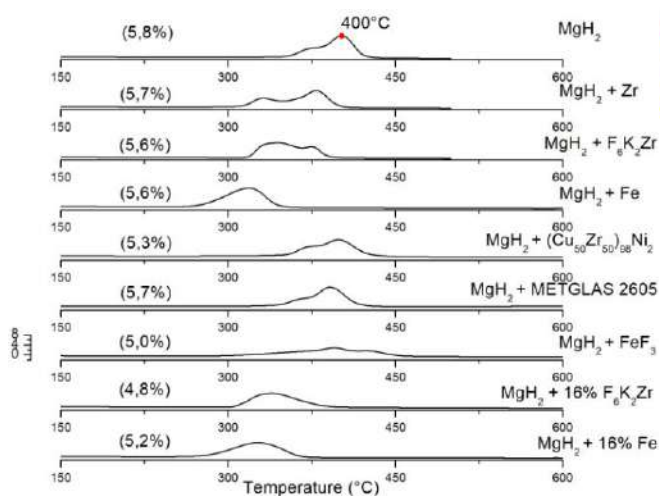
## **3. DISCUSSÕES E RESULTADOS**

Da análise feita, a amostra contendo 16%p. de  $F_6K_2Zr$  resultou em um pico de dessorção de hidrogênio em temperatura inferior. Da análise de DRX, essa amostra não apresentou sinais significativos da presença da fase  $\gamma$ - $MgH_2$ . A análise morfológica demonstrou uma diminuição significativa do tamanho das partículas na presença do aditivo, resultado da ação mecânica conjunta da moagem com o aditivo cerâmico. Assim, a adição de  $F_6K_2Zr$  resultou na diminuição da barreira energética de ativação da dessorção de hidrogênio além de refinar microestruturalmente as partículas e grãos do

material em pó. Logo  $F_6K_2Zr$  atua como um catalisador nas propriedades de armazenamento de hidrogênio em  $MgH_2$  [5].

Por outro lado, a presença de Fe metálico na matriz de  $MgH_2$  também demonstrou um comportamento satisfatório, por sinal, o melhor de todas as outras amostras. A amostra contendo 8%p. de Fe metálico resultou na menor temperatura de dessorção de hidrogênio que todas as amostras, o que sustenta a sugestão de uma quantidade ideal do aditivo na matriz. Acima dessa quantidade ideal, outros mecanismos controlam a cinética e reação de dessorção, Além disso, não houve perda termogravimétrica significativa e o processo de liberação do hidrogênio aconteceu de forma estável. Pelas análises de DRX, também não houve sinais significativos de mudanças e transformação de fase. Por fim, da MEV, pode-se concluir que o a presença de Ferro metálico também, com o auxílio do processo mecânico da moagem, refina as partículas e grãos além de sofrer microfusões na matriz de  $MgH_2$ , resultando em uma distribuição de certa forma heterogênea. Logo, a adição de Fe metálico, por volta dos 10%p., também atua como catalisador [6].

**Figura 1: DSC das amostras**



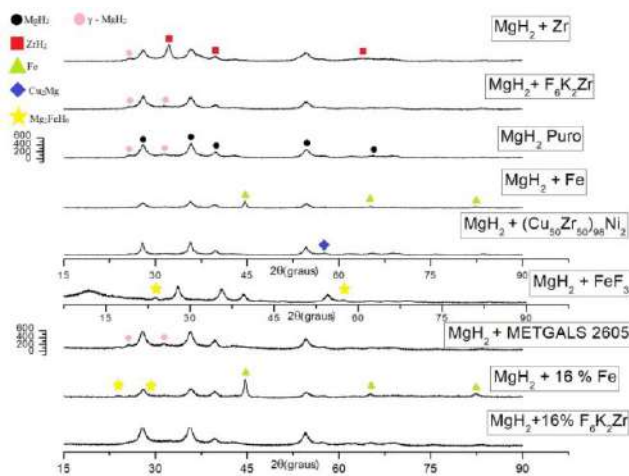
#### 4. CONCLUSÃO

Desse modo, segundo o método de avaliação de resultados e o objetivo desse projeto, as amostras de  $MgH_2$  que contém Fe metálico e  $F_6K_2Zr$  como aditivos são as mais significativas. Ambas as amostras foram selecionadas para a variação de porcentagem em peso na matriz principal do hidreto de magnésio pelos resultados também melhores e mais significativos na comparação prévia, com 8%p., com os outros quatro aditivos.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] M. Dornheim et al. Scripta Mater. 56 (2007) 841 – 846. [2] A. Zaluska, L. Zaluski, J. O. Ström-Olsen, J. Alloys Compd. 288 (1999) 217 – 225. [3] C. Suryanarayana, Progress Mat. Sci. 46 (2001) 1-184. [4] Y. Estrin, A. Vinogradov, Acta Mater. 61 (2013) 782-817. [5] Ismail, M. ; Mustafa, S. N., Halim Yap, F. A. et al R. S. Chemistry (2015) DOI : 10.1039/c4ra12487a. [6] A. Bassetti, E. Bonetti, L. Pasquini, A. Montone, J. Grbovic, M. Vittori Antisari et al Eur. Phys. J. B 43, 19-27 (2005) DOI : 10.1140/epjb/e2005-00023-9.

**Figura 2: DRX das amostras**



## **Caracterização do aço duplex UNS S31803 utilizado em dutos flexíveis**

C.B., Silva<sup>1</sup>, L.M., Souza<sup>2</sup>, E.C., Pereira<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Engenharia Metalúrgica, graduanda, catiabotelho@pq.uenf.br

<sup>2</sup> Engenharia e Ciência dos Materiais, mestrando, lucasmenezessf@hotmail.com

<sup>3</sup> Engenharia e Ciência dos Materiais, Prof. Dsc., elainecp@pq.uenf.br

Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

**PALAVRAS-CHAVE:** Aço Inoxidável Duplex UNS S31803; Caracterização; Tubos Flexíveis; Microestrutura.

### **1. INTRODUÇÃO**

A indústria do petróleo ao longo dos anos tem se desenvolvido substancialmente no mundo. O Brasil é um país privilegiado, pois possui enormes reservas de petróleo localizadas em grandes profundidades, principalmente na zona do pré-sal. Essa vantagem tem contribuído significativamente na economia do país, por este motivo, muitas pesquisas têm sido realizadas, a fim de obter produtos, que quando sujeitos as condições submarinas, possam apresentar excelentes resultados em operação.

Um produto de extrema importância são os tubos flexíveis, pois toda atividade offshore é desenvolvida em torno dos fluidos que são retirados do fundo do mar e transportados por estes dutos para área de tratamento. Para que essas tubulações desenvolvam seu papel de modo eficaz devem possuir determinadas propriedades de resistência, viabilizando assim exploração offshore.

Os tubos flexíveis são estruturas marítimas complexas, formados por camadas de diferentes tipos de materiais. A quantidade de camadas e o tipo de componente vão de acordo com o projeto específico requerido. Esses dutos substituíram os dutos rígidos, pois em sua estrutura contêm materiais poliméricos, têxteis, metálicos, fitas adesivas e lubrificantes que tornam esse duto capaz de suportar cargas estruturas e pressões externas e internas.

A camada interna de um tubo flexível requer elevada resistência à corrosão, pois esta área fica em contato com fluido composto de óleo e água salina. Por isso em sua fabricação são utilizados aços inoxidáveis na carcaça do duto. O tipo de aço inoxidável irá depender do potencial de degradação que o fluido pode gerar na carcaça.

O aço mais utilizado na camada interna é o aço inoxidável duplex, estes possuem uma microestrutura bifásica com proporções aproximadamente iguais de ferrita e austenita, ao serem comparados aos puramente ferríticos ou austeníticos, se destacam por possuírem elevada resistência a corrosão, isto explica sua ampla utilização na área offshore.

O aço Inoxidável Duplex UNS S31803 possui em sua composição no mínimo 20% de cromo que aumenta a resistência a oxidação em elevadas temperaturas, possui de 1,5 a 7 % de níquel, elemento responsável pela estabilização da fase austenítica, contém molibdênio presente com uma porcentagem inferior a 4%, sendo responsável por estabilizar a fase ferrítica e dar apoio ao cromo, e por último Nitrogênio que retarda a formação de

intermetálicos. Os elementos formadores de ferrita, cromo e molibdênio, são equilibrados pelos formadores de austenita, formando assim a estrutura do aço inoxidável duplex UNS S31803. Esse trabalho tem como objetivo caracterizar em três seções a microestrutura de uma chapa de aço inoxidável duplex UNS S31803.

## **2. METODOLOGIA**

No presente trabalho foi utilizada uma chapa de aço inoxidável duplex UNS S31803. Para preparação metalográfica foram retiradas desta chapa, corpos de prova em três seções, a saber, superficial, transversal e longitudinal. Para o corte das amostras foi utilizado a máquina arotec modelo arocor 80. Após o corte foi realizado o embutimento a quente na máquina Arotec modelo PRE30, utilizando bakelite de cor marrom. No lixamento das amostras foram utilizadas as lixas de granulometria variando entre 100 e 1200 mesh, e o polimento foi feito com pasta de alumina 1 $\mu$ m. Para revelar a microestrutura foi utilizado o ataque eletrolítico, tendo como reagente o ácido oxálico. Para as amostras nas seções superficial, transversal e longitudinal, os corpos de prova foram submetidos à tensão de 5V, 1V, 0,8V; corrente de 0,7A, 0,3A, 0,3A; e tempo de 6s, 3s, 3s. Por fim a caracterização microestrutural foi realizada utilizando o microscópio.ótico Olympus LX41, utilizando aumentos de 100 e 500X.

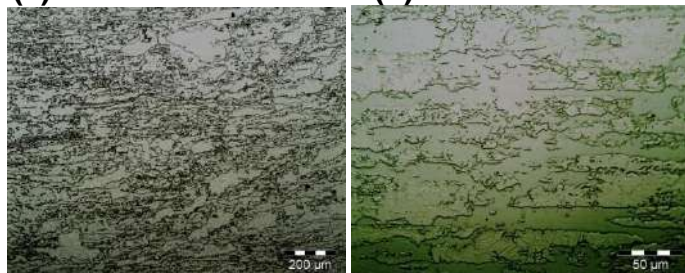
## **3. DISCUSSÕES E RESULTADOS**

As Figuras 1 à 3 apresentam a microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S31803 em diferentes seções de corte. Em todas as micrografias é possível identificar a presença de duas fases, sendo a fase matriz a ferrítica e a fase austenítica corresponde aos grãos sobrepostos a esta matriz. É bem conhecido na literatura que o aço inoxidável duplex possui uma microestrutura bifásica com proporções aproximadamente iguais de ferrita e austenita.

A microestrutura da seção superficial, Figura 1(a,b), revela os grãos austeníticos não equiaxiais. Nas seções longitudinal, Figura 2(a,b), e transversal, Figura 3(a,b), verifica-se que os grãos estão alinhados e mais alongados devido a direção de laminação.

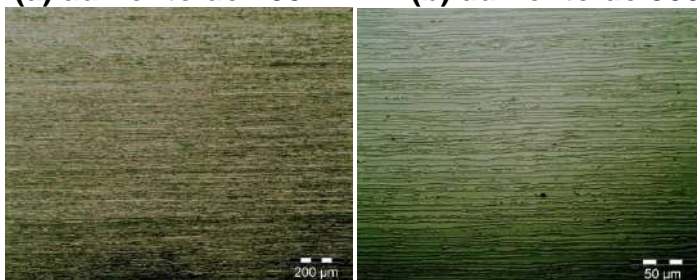
Vale ressaltar que este trabalho é uma primeira etapa de caracterização por microscopia ótica do aço duplex UNS S31803. Outros métodos de caracterização ainda serão utilizados, tais como, microscopia confocal e eletrônica de varredura, difração de raios X, além de propriedades mecânicas, como dureza, microdureza, limite de escoamento, ductilidade e resistência mecânica.

(a) aumento de 100x      (b) aumento de 500x



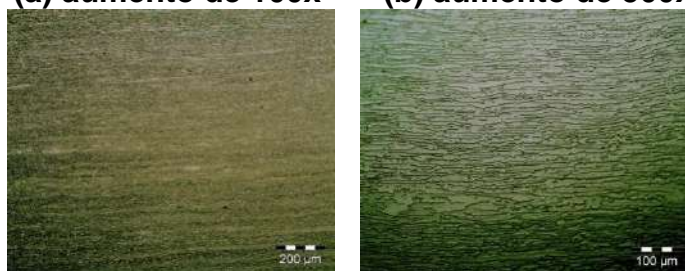
**Figura 1 - Microestrutura na seção Superficial**

(a) aumento de 100x      (b) aumento de 500x



**Figura 2 - Microestrutura na seção Longitudinal**

(a) aumento de 100x      (b) aumento de 500x



**Figura 3: Microestrutura na seção Transversal**

#### **4. CONCLUSÃO**

A análise microscópica apresenta característica bifásica, conforme já esperado na microestrutura dos aços duplex. A fase matriz é a ferrítica, e a fase austenítica corresponde aos grãos sobrepostos a esta matriz. As seções de análise, transversal e longitudinal, apresentam uma estrutura texturizada, com grãos alinhados e alongados devido à direção de laminação.

#### **5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 5.1.; ATLAS STEELS, Technical Handbook of Stainless Steels, Atlas Steels Technical Department, August 2013.
- 5.2.; SENATORE, Marcelo; FINZETTO, Leandro; PEREA, Eduardo. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. Rem: Rev. Esc. Minas. 2007, vol.60, n.1, pp.175-181. ISSN 0370-4467.
- 5.3.; MORAIS, José Mauro de; Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore. 1ed. Brasília: Ipea, Petrobras, 2013. 424p.

#### **6. AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem o apoio a pesquisa concedido pela UENF, Capes e Cnpq.



# DESENVOLVIMENTO DE CONCRETO GEOPOLIMÉRICO COM ADIÇÃO DE ESCORIA DE ALTO FORNO PARA APLICAÇÃO COMO REFRATÁRIO ATRAVÉS DA CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL

A. B. R. Porto<sup>1</sup>  
S. N. Monteiro<sup>2</sup>  
A. C. R. Silva<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduanda em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará – UFPA, Campus Ananindeua – Faculdade de Engenharia de Materiais, BR 316, Km 7, Nº 590, Ananindeua, PA, Brasil. [anabia rp@hotmail.com](mailto:anabia rp@hotmail.com)

<sup>2</sup> Materials Science And Engineering, Professor Ph. D., Instituto Militar de Engenharia – IME, Seção de Engenharia de Materiais, SE/4, Praça General Tibúrcio, 80, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. [snevesmonteiro@gmail.com](mailto:snevesmonteiro@gmail.com)

<sup>3</sup> Doutor e Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Federal do Pará – UFPA, Campus Ananindeua – Faculdade de Engenharia de Materiais, BR 316, Km 7, Nº 590, Ananindeua, PA, Brasil. [alissonrios@ufpa.br](mailto:alissonrios@ufpa.br)

**PALAVRAS-CHAVE:** Geopolímero, concreto, escoria de alto forno, refratário

## 1. INTRODUÇÃO

Os geopolímeros ou polissialatos, uma terminologia adotada para abreviatura de poli-silico-aluminatos, são polímeros inorgânicos de uma nova classe de materiais que apresentam características particulares, sendo sintetizados a partir de reações de geopolimerização de vários constituintes, como matérias-primas naturais de origem geológica contendo alumino-silicatos, que conferem a esse material boas propriedades como elevada resistência, dureza, estabilidade química e durabilidade. (DUXON, 2006; PROVIS, 2006; SILVA, 2006).

No estudo desenvolvido em materiais geopoliméricos, o caulim exerce um importante papel, pois é um insumo para a produção da principal matéria-prima do geopolímero (metacaulim) (SILVA, 2006).

A Escória Granulada de Alto Forno (EGAF) é um resíduo não metálico da produção de ferro-gusa. Quando resfriada bruscamente (granulada) possui propriedades aglomerantes.

Os ativadores mais utilizados na obtenção de ligantes geopoliméricos são os hidróxidos de sódio ou de potássio, o carbonato de sódio, os silicatos de sódio ou de potássio, e sobre tudo misturas destes compostos (DUXON, 2006; PROVIS, 2006).

DAVIDOVITS (2002) estudou o comportamento da resina geopolimérica em contato com fogo ao longo do tempo. O autor atribuiu o melhor desempenho a natureza inorgânica das resinas geopoliméricas, que são formadas basicamente por ligações Si-Al e Si-Si.

De uma forma resumida, pode-se dizer que o desenvolvimento dos geopolímeros é dividido por duas grandes linhas de aplicações. Uma dirigida à obtenção de materiais de baixo custo, para utilização em grandes quantidades, como materiais de construção (SILVA, 2000). Este trabalho temo objetivo desenvolver e caracterizar concreto geopolimérico utilizando com a principal fonte de silício e alumínio o metacaulim. Através da caracterização por FRX e DRX das amostras após aos ensaios mecânicos.



## 2. METODOLOGIA

Para a obtenção do Geopolímero foi utilizado Metacaulim (MK), como principal fonte de alumínio e silício e Escória Granulada de Alto Forno (EGAF) como fonte de cálcio. Para a ativação alcalina foi utilizado hidróxido de potássio (KOH) e silicato de sódio alcalino (SS) em solução.

Partindo-se da matéria-prima principal o caulim, advindo da região Norte do Brasil, o material foi calcinado à 850°C por 2 horas para obtenção de metacaulim, a Escória Granulada de Alto Forno (EGAF) proveniente da indústria siderúrgica SINOBRAS-PA. E então misturado com a solução de silicato de sódio (SS), hidróxido de potássio (KOH).

Os geopolímeros foram moldados em moldes metálicos cilíndricos de (10 x 20) cm, confeccionados no Laboratório de Materiais Compósitos (LMC) da UFPA, para a determinação da resistência à compressão das pastas geopoliméricas segundo a norma ASTM D 695M – 91, e para os ensaios de flexão de acordo com a NBR 12142(1991) os corpos de provas com as dimensões de (150 x 250 x 450) mm.

Para os dois tipos de ensaios os corpos de provas foram curados por 24hrs, 7, 21 e 28 dias, e este foi analisado progressivamente as temperaturas, sendo consideradas para estudo o efeito do aquecimento sobre a microestrutura e a perda de água e de outras espécies.

Serão realizados ensaios de resistência a compressão, tração e desgaste superficial. A superfície de fratura será analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e analisados por difração de raio-X a partir dos fragmentos retirados dos corpos-de-prova rompidos nos ensaios mecânicos.

## 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

Os resultados irão permitir avaliar as características físico-químicas, microestruturais e resistência mecânica, bem como o potencial reativo das amostras para aplicação como concreto refratário.

Espera-se que o resíduo utilizado interaja bem com a matriz geopolimérica.

Espera-se que os resultados de resistência tanto de compressão como de flexão estejam dentro da norma, e tenham um bom desempenho em comparação ao cimento Portland.

## 4. CONCLUSÃO

Que partir do difratograma da pasta de cimento geopolimérico seja possível constatar que a sua estrutura atômica apresente baixa cristalinidade.

Os resultados termomecânicos do geopolímero possam apresentar excelentes desempenhos termomecânicos em todas as temperaturas e tempo de exposição.

E que as dosagens feitas do resíduo mostrem bons resultados, e que estes possam ser usados futuramente na substituição de concretos que agredem o meio ambiente, já que o concreto geopolimérico não emite para a atmosfera gases poluentes como o CO<sub>2</sub>.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALAGURU, P. N., LYON, R. E., HAMMEL, J. A., "Strength retention of fire resistant aluminosilicate-carbon composites under wet-dry conditions", Composites engineering, 3, 107-111, 2000.

DAVIDOVITS, J., "Mineral Polymers and Methods of making Them", U.S. Patent 4.349.386, 1982.

DAVIDOVITS, J., "30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications", Market Trends and Potential Breakthroughs", Keynote Conference on Geopolymer Conference 2002, Melbourne, Australia, 2002.

PROVIS, J. L., "Modelling the formation of geopolymers", Doctor of Philosophy, Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne, 2006.

SILVA, F.J., "Reforço e Fratura em Compósitos de Matriz Álcali-ativada", Tese de Doutorado em Ciências dos Materiais – Instituto Militar de Engenharia (IME) – Rio de Janeiro, 2000.

SILVA, A. C. R., "Concreto geopolimérico para pavimento: uma alternativa ecológica para a indústria do cimento", Seminário sobre a indústria e o meio ambiente, Instituto Militar de Engenharia, <http://transportes.ime.eb.br> Rio de Janeiro, 2006.

SILVA, A. C. R., "COMPÓSITOS GEOPOLIMÉRICOS COM FIBRA DE CARBONO PARA REFORÇO DE ESTRUTURAS DE CONCRETO", Tese de Doutorado em Ciências dos Materiais – Instituto Militar de Engenharia (IME) – Rio de Janeiro, 2010.

SOUZA, L.G., "Geopolímeros à base de resíduos industriais", Tese de Doutorado em Ciências dos Materiais – Instituto Militar de Engenharia (IME), Brasil, 2005.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ, CAPES e PROPESP da UFPA pelo apoio financeiro.

## PROCESSAMENTO DIGITAL DE IMAGENS NA QUANTIFICAÇÃO DE DEFEITOS DA LIGA 5052 OBTIDA POR *SQUEEZE CASTING*

A. M. Silva<sup>1</sup>  
R. L. A. Silva<sup>2</sup>  
H. B. Costa<sup>3</sup>  
C. S. Torres<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Eng. de Materiais, graduando, Faculdade de Engenharia de Materiais, UNIFESSPA, Marabá, PA, Brasil. arielymoreirasilva@gmail.com.

<sup>2</sup> Eng. de Materiais, graduando, Faculdade de Engenharia de Materiais, UNIFESSPA, Marabá, PA, Brasil. raelly\_rte@hotmail.com.

<sup>3</sup> Eng. de Materiais, graduando, Faculdade de Engenharia de Materiais, UNIFESSPA, Marabá, PA, Brasil. hannabarros@unifesspa.edu.br.

<sup>4</sup> Eng. Metalúrgica, Dra. Professora, Faculdade de Engenharia de Materiais, UNIFESSPA, Marabá, PA, Brasil. camila.torres@unifesspa.edu.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** processamento de imagens; alumínio; microestrutura; porosidade; *squeeze casting*.

### 1. INTRODUÇÃO

Entre as várias ligas de alumínio encontram-se as ligas Al-Mg (série 5XXX), porém, são ligas não tratáveis termicamente por solubilização e envelhecimento. O magnésio permite a essas ligas manterem um elevado nível de ductilidade, tenacidade e resistência mecânica, assim como excelente resistência à corrosão e soldabilidade. As ligas Al-Mg são utilizadas em aplicações nas quais se exige razoável resistência mecânica com excelente resistência à corrosão <sup>[1]</sup>.

A fundição é o processo de fabricação mais econômico para se transformar material bruto em ferramentas úteis, porém assim como os outros processos ela apresenta suas falhas. Uma das maiores falhas para a fundição convencional é a formação de defeitos tais como porosidades e defeitos de segregação. Por esse motivo novas técnicas de fundição foram desenvolvidas para compensar tais problemas, entre essas técnicas o *squeeze casting* possui grande potencial para criar componentes fundidos com menos defeitos <sup>[2]</sup>.

Existem diversos softwares de processamento digital que realizam análise quantitativa de imagens, dentre eles, está o ImageJ. Este *software* apresenta diversos recursos para tratamento de imagens que podem ser utilizados para análise de imagens por microscopia, portanto, com grande aplicação em áreas médicas, biológicas e de materiais <sup>[3]</sup>.

O presente trabalho tem como objetivo utilizar o *software* de processamento e análise de imagens digitais ImageJ na quantificação de defeitos da 5052 obtida pelo processo de *squeeze casting*.

### 2. METODOLOGIA

Para este estudo a liga comercial 5052 com composição química Al-2,5Mg-0,25Cr, foi fundida por dois processos: fundição convencional por gravidade e *squeeze casting*. O processo de *squeeze casting* consistiu em vaziar o metal líquido, em uma lingoteira de aço, e aplicar pressão de 150 MPa, com uma prensa hidrostática semi-automática com capacidade de 100 toneladas.

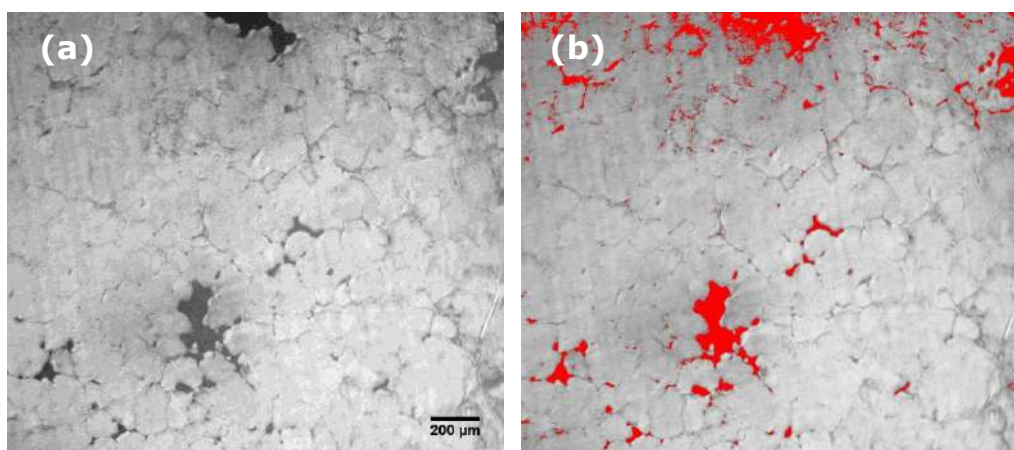
Para análise microestrutural, foi realizado o procedimento metalográfico através de corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico para análise microscópica. A solução de ataque utilizada para revelar a microestrutura foi o reagente Keller (10 ml de HF, 15 ml de HCl, 25 ml de HNO<sub>3</sub> e 50 ml de água destilada).

As micrografias foram obtidas pelo microscópio óptico Zeiss Axioscop 40 e posteriormente o *software* ImageJ foi utilizado para realizar a quantificação de defeitos.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

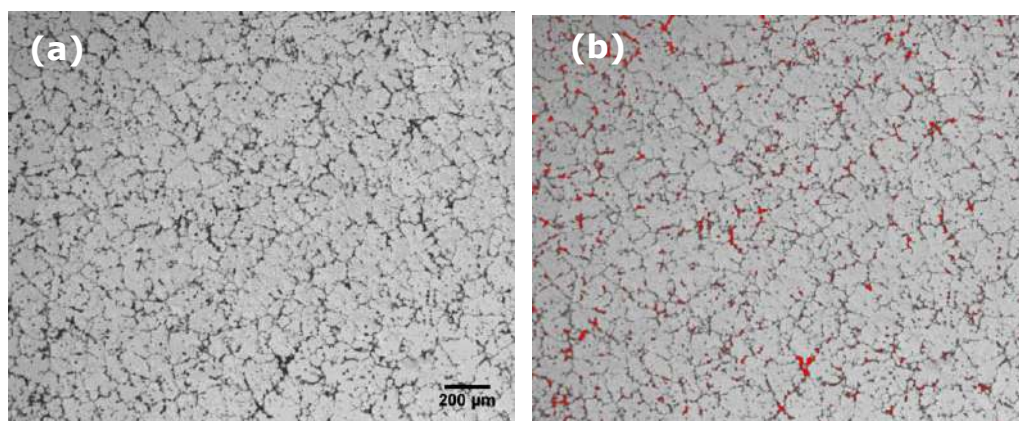
Nas figuras 1 e 2 são apresentadas as micrografias das amostras obtidas por fundição convencional e por *squeeze casting* respectivamente. As imagens após a etapa de processamento digital pelo *software*, são mostradas nas Figuras 1(b) e 2(b).

**Figura 1 – Micrografia da amostra obtida por fundição por gravidade (a) e imagem processada pelo software (b). Aumento 50x. Ataque Keller**



Fonte: Ariely (2018)

**Figura 2 – Micrografia da amostra obtida por *squeeze casting* (a) e imagem processada pelo software (b). Aumento 50x. Ataque Keller**



Fonte: Ariely (2018)



Na amostra obtida por fundição convencional, Figura 1(a), é possível observar uma microestrutura do tipo celular além de grandes vazios de contração e porosidade. É possível observar na Figura 2(a) a microestrutura dendrítica da liga obtida por *squeeze casting*, com grãos mais definidos, e pouco visíveis à apresentação de porosidade. A formação da microestrutura dendrítica, ocorreu devido à elevada taxa de resfriamento alcançada pelo processo de *squeeze casting*, o qual proporciona a formação dessa microestrutura.

O procedimento realizado pelo *software* ImageJ foi uma análise de porosidade nas Figuras 1(b) e 2(b), para realizar a análise foi preciso converter as imagens para 8 bit (tons de cinza), as demarcações vermelhas representam a porosidade e vazios das amostras.

Após os ajustes dos parâmetros no ImageJ obteve-se a porcentagem de porosidade de 5,32% para a amostra obtida por fundição convencional por gravidade e 1,43% para a amostra obtida por *squeeze casting*. Comprovando o processo de *squeeze casting* diminui a quantidade de defeitos nos fundidos, sendo possível a obtenção de peças com melhores propriedades mecânicas.

#### 4. CONCLUSÃO

O método de fundição convencional é mais propenso a formação de defeitos, no entanto, com o processo de *squeeze casting* é possível compensar essa deficiência, devido a elevada taxa de resfriamento através da pressão aplicada, que diminui consideravelmente a formação de defeitos. O processamento digital de imagens é uma ferramenta simples e rápida de grande utilidade na caracterização de microestruturas e defeitos.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5.1.: HATCH, J. E. **Aluminum: Properties and Physical Metallurgy**. USA: ASM, Metals Park, 1990.

5.2.: GHOMASHCHI, M. R.; Vikhrov A. **Squeeze Casting: an Overview**. *Journal of Materials Technology*, v.101, p. 1-9, 2000.

5.3.: MARQUES F<sup>o</sup>, O.; VIEIRA NETO, H. **Processamento digital de imagens**. Rio de Janeiro. Brassport, 1999.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da Unifesspa, da Faculdade de Engenharia de Materiais e da PROEX.

# ESTUDO DA INSERÇÃO DE RESÍDUO DE CAULIM E FIBRA DE JUTA EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS: FLAMABILIDADE E RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

L. S. OLIVEIRA<sup>1</sup>  
E. C. do, ROSÁRIO<sup>2</sup>  
B. H. A. MENDES<sup>3</sup>,  
D. S. COSTA<sup>4</sup>,  
I. F. SANTOS<sup>5</sup>,  
J. A. S. SOUZA<sup>6</sup>.

<sup>1</sup>Graduando em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil. E-mail: leo.bral@hotmail.com

<sup>2</sup>Graduando em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará – Campus Ananindeua, Ananindeua, Pará, Brasil. E-mail: evandrofanpame@gmail.com

<sup>3</sup>Engenheiro Químico, Mestrando em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil. E-mail: bhmendes15@gmail.com

<sup>4</sup>Engenheiro Mecânico, Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais, Universidade Federal do Pará – Campus Ananindeua, Ananindeua, Pará, Brasil. E-mail: deibsonsc@yahoo.com.br

<sup>5</sup>Engenheira Química, Mestre em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil. E-mail: iaraferreira.eq@gmail.com

<sup>6</sup>Engenheiro Químico, Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais, Universidade Federal do Pará – Campus Ananindeua, Ananindeua, Pará, Brasil. E-mail: jass@ufpa.br

**PALAVRAS-CHAVE:** Compósitos; Caulim; Juta; Tração; Fibra Natural.

## 1. INTRODUÇÃO

Cada vez mais, em nossa atual era tecnológica, é necessário buscar por novos materiais que sejam mais eficientes e que tenham características que as ligas metálicas não possuem, nesse sentido, os compósitos podem ser formados por componentes quimicamente diferentes visando propriedades não obtidas individualmente<sup>1,2</sup>.

A juta, originária da Índia, é uma fibra vegetal da família das tiliáceas. Sendo uma das fibras naturais mais baratas no mercado, é bastante utilizada em compósitos como revestimentos e forrações de automóveis<sup>3</sup>. O termo caulim é atribuído ao minério constituído pelo argilomineral caulinita<sup>4</sup>. Diversos trabalhos utilizando fibras naturais resíduos minerais estão sendo realizados com o intuito de descobrir alternativas ambientais favoráveis, conforme os trabalhos consultados<sup>5,6</sup>.

Desta forma, foram produzidos compósitos de matriz poliéster isoftálico com adição de resíduo de caulim e fibras de juta para análise de tração (ASTM D3039) e flamabilidade (ASTM D635).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

Utilizou-se a Resina Poliéster Isoftálica, acelerador de Octoato de Cobalto e Iniciador Butanox. Desmoljet líquido, fibras de juta e resíduo de caulim (Imerys Capim Caulim).



## 2.2. Métodos

Inicialmente o caulim passou por classificação em peneira de malha 100 Mesh, seguido por secagem em estufa à 105 °C e a sua caracterização foi feita por Difração de Raio-X (DRX). As fibras de juta foram cortadas em comprimentos de 15 mm e sua distribuição no molde se deu de forma randômica. Para a fabricação dos compósitos foi utilizado o método manual, com molde fechado e compressão de 2,5 Ton. Os constituintes foram inseridos em frações mássicas de 5 % para a fibra e variando em percentuais de 10% até o limite de 30 % para o resíduo de caulim.

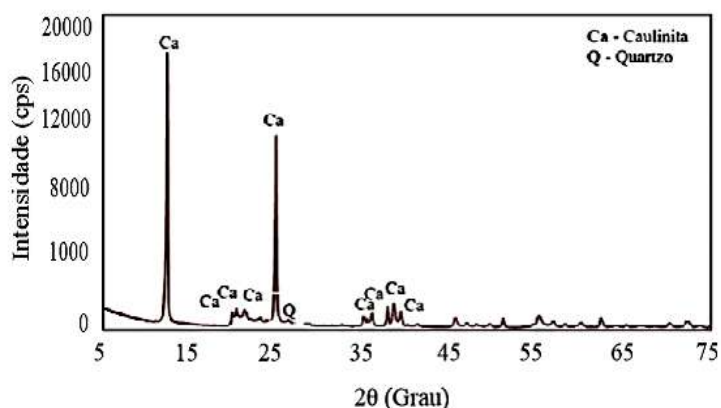
Para os ensaios foram produzidos 6 corpos de prova para tração, conforme norma ASTM D3039, e 3 corpos de prova para os testes de flamabilidade, conforme a norma ASTM D635, para cada variação. Os ensaios tração foram realizados em uma máquina modelo KE 2000 MP da marca KRATOS, com célula de carga de 5 kN e velocidade de 2 mm/mim.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Difração de raios-x (DRX)

A Figura 1 apresenta as principais fases cristalinas presentes no resíduo de caulim utilizado na fabricação dos compósitos, sendo essencialmente composto por quartzo (Q) e caulinita (Ca), PDF 05-0490 e PDF 14-0164, respectivamente.

**Figura 1 – Difratoograma de Raio-X do Caulim**



Fonte: O Autor (2018)

### 3.2. Flamabilidade

A Tabela 1 apresenta os resultados do ensaio de flamabilidade dos compósitos, onde nota-se uma influência positiva na adição de resíduo, com redução de 22,49 mm/min para 13,81 mm/min na fração 30 % de caulim, o que pode ser creditado a liberação de partículas de água em superfície e a presença de constituintes de baixa ignição, como o quartzo<sup>4</sup>.

**Tabela 1 – Velocidade de propagação das frações**

COMPOSIÇÃO	VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO [mm/min]	DESVIO PADRÃO
MATRIZ PLENA	22,49	±0,51
5%Juta	18,93	±0,30
10%Caulim/5%Juta	21,10	±0,21
20%Caulim/5%Juta	18,10	±0,28
30%Caulim/5%Juta	13,81	±0,11

Por outro lado, a adição de fibras de juta apresentou uma redução modesta, quando comparada com os dados referentes ao resíduo, de aproximadamente 15 %.

### 3.3. Tração

A Tabela 2 apresenta os resultados de resistência à tração das diferentes frações adotadas, onde se pode notar uma redução na resistência com a inserção de resíduo de caulim e fibra de juta.

<b>Tabela 2 – Resistência à tração dos compósitos</b>		
<b>COMPOSIÇÃO</b>	<b>RESISTÊNCIA ATRAÇÃO [MPa]</b>	<b>DESVIO PADRÃO</b>
MATRIZ PLENA	27,39	±3,19
5%Juta	15,09	±3,67
10%Caulim/5%Juta	14,64	±0,81
20%Caulim/5%Juta	13,65	±1,33
30%Caulim/5%Juta	13,69	±1,88

A dificuldade de interação entre os materiais, gerado pelas características hidrofílica e hidrofóbica do reforço e matriz, respectivamente, ocasionou uma redução de até aproximadamente 47 % nas propriedades da matriz pura<sup>5</sup>.

## 4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos pode ser concluído que o processo foi satisfatório para a fabricação dos compósitos nas frações analisadas. O ensaio de tração demonstra que os materiais da fase dispersa não atuaram como reforço, somente como enchimento, tendo efeito negativo na propriedade em até 47 %. Já os resultados de flamabilidade indicam um considerável efeito da inserção de caulim, com aumento do tempo de queima e consequente redução da taxa em até aproximadamente 39 %.

Dessa forma, a inserção do resíduo de caulim como auxiliar no retardo de chamas se mostrou significativa, contudo seu efeito, juntamente com a fibra, apresentou um resultado negativo nos compósitos para a resistência à tração.

## 5. REFERÊNCIAS

- 1.: MARINUCCI, G., Materiais Compósitos Poliméricos: Editora Artliber, 2011
- 2.: CALLISTER JR., WILLIAND D., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 5 ed, pp. 591, 2005..
- 3.: PIRES, E. N., Efeito do Tratamento de Superfície em Fibras de Juta no Comportamento Mecânico de Compósitos de Matriz Epóxi, Tese de doutorado, 2009.
- 4.: RODRIGUES E. C., Estudo da influência do tempo de reação e do teor de “na” na síntese de zeólitas. Dissertação de Mestrado – 2013.
- 5.: COSTA, D. S., Estudo da influência de resíduos gerados pela indústria de mineração nas propriedades de compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras naturais. Tese de doutorado, 2016.
- 6.: CUNHA, E. J. S., Influência do uso de resíduo do processo bayer nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de base polimérica reforçados com fibra de curauá (*ananas lucidus*. Mill), Tese de doutorado, 2015.

## RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E FLAMABILIDADE DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA COM RESÍDUOS DE CAULIM E FIBRAS DE SISAL

L. S. OLIVEIRA<sup>1</sup>  
W. S. T dos, SANTOS<sup>2</sup>  
B. H. A, MENDES<sup>3</sup>  
D. S, COSTA<sup>4</sup>  
I. F. SANTOS<sup>5</sup>  
J. A. S. SOUZA<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Graduando em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil. E-mail: leo.bral@hotmail.com

<sup>2</sup>Graduanda em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará – Campus Ananindeua, Ananindeua, Pará, Brasil. E-mail: wynara.teixeirast@gmail.com

<sup>3</sup>Engenheiro Químico, Mestrando em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil. E-mail: bhmendes15@gmail.com

<sup>4</sup>Engenheiro Mecânico, Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais, Universidade Federal do Pará – Campus Ananindeua, Ananindeua, Pará, Brasil. E-mail: deibsonsc@yahoo.com.br

<sup>5</sup>Engenheira Química, Mestre em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil. E-mail: iaraferreira.eq@gmail.com

<sup>6</sup>Engenheiro Químico, Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais, Universidade Federal do Pará – Campus Ananindeua, Ananindeua, Pará, Brasil. E-mail: jass@ufpa.br

**PALAVRAS-CHAVE:** Compósitos; Caulim; Sisal; Resíduos; Fibra.

### 1. INTRODUÇÃO

Os compósitos são materiais formados por dois ou mais componentes quimicamente diferentes nos quais em escala macroscópica possui interface bem definida que os separa visualmente<sup>1</sup>. A vantagem de se utilizar a fibra natural é devido ao fato de ser uma matéria prima sustentável, possuir boas propriedades para utilização em diversas áreas além de ter um baixo custo<sup>2</sup>.

O sisal é a principal fibra dura produzida no globo, correspondendo a cerca de 70 % da produção. O caulim é uma rocha de granulometria fina contendo material argiloso, de cor branca ou quase branca<sup>3</sup>. Trabalhos utilizando resíduos industriais e fibras naturais estão em alta, o que comprova a preocupação em buscar novas alternativas de materiais que sejam sustentáveis<sup>4,5,6</sup>.

Desta forma, neste trabalho foram produzidos compósitos poliméricos preenchidos com caulim e fibras de sisal para serem ensaiados conforme as normas ASTM D3039 para ensaio de tração e ASTM D635 para ensaios de flamabilidade.

### 2. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 2.1. Materiais

Foi utilizada a Resina Poliéster Insaturada Isoftálica (AM 910), acelerador de Cobalto (Cat Met) e iniciador de Peróxido de Metil etil cetona (MEKP). Desmoljet líquido, fibras de sisal e resíduo de caulim (Imerys Capim Caulim).

#### 2.2. Métodos

O resíduo de caulim foi classificado em peneira de 100 Mesh, caracterizado por difração de Raio-X (DRX) e seco em estufa à 100° C, durante 24 h. As fibras de

sisal foram cortadas em tamanho de 15 mm. Os compósitos foram fabricados pelo método Hand Lay-Up, utilizando-se molde metálico medindo 32 cm x 17 cm, com compressão de 2,5 Ton. A fração mássica utilizada para o resíduo de caulim foi de 0 a 30 % em relação à massa total de resina, já para a fibra, a proporção foi fixada em 5 % e as mesmas foram dispersas de forma randômica no molde.

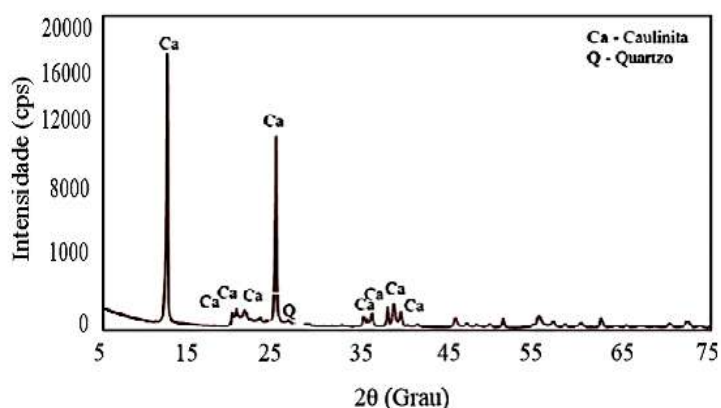
Os corpos de prova de tração foram obtidos conforme recomendações da norma ASTM D3039 enquanto que os corpos para ensaios de flamabilidade seguiram a norma ASTM D635. Os ensaios de resistência a tração foram realizados em uma máquina modelo KE 2000 MP da marca KRATOS, com célula de carga de 5 kN e velocidade de 2 mm/mim.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Difração de raios-x (DRX)

Na Figura 1 observa-se o difratograma do resíduo caulim, a partir do qual podem ser identificadas as principais fases presentes no material, sendo composto essencialmente por caulinita - Ca (PDF 14-0164) e quartzo - Q (PDF 05-0490).

**Figura 1 – Difratograma de Raio-X do Caulim**



#### 3.2. Tração

A Tabela 1 apresenta os resultados de tração dos compósitos, onde pode-se perceber que o valor da resistência a tração reduz com o aumento na fração de caulim até um valor de aproximadamente 53 % em relação à Matriz Plena.

**Tabela 1 – Resultado de resistência a tração dos compósitos**

COMPOSIÇÃO	RESISTÊNCIA ATRAÇÃO [MPa]	DESVIO PADRÃO
MATRIZ PLENA	27,39	±3,19
0 % Caulim – 5 % Sisal	25,75	±3,68
10 % Caulim – 5 % Sisal	15,11	±1,34
20 % Caulim – 5 % Sisal	14,67	±3,90
30 % Caulim – 5 % Sisal	12,85	±1,13

Similarmente, a inserção de fibras de sisal não apresentou reforço para o material, na fração estudada, indicando dificuldades na interação entre as fases matriz/carga/fibras.

### 3.3. Flamabilidade

A Tabela 2 representa as velocidades de propagação, onde fica evidente que a influência do caulim apresentou ganhos significativos, com redução de até 58%, enquanto que o uso de fibra de sisal não apresentou influência significativa.

**Tabela 2 – Resultado de flamabilidade dos compósitos**

COMPOSIÇÃO	VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO [mm/mim]	DESVIO PADRÃO
MATRIZ PLENA	22,49	±0,51
0 % caulim – 5 % sisal	21,67	±0,30
10 % caulim – 5 % sisal	12,06	±0,29
20 % caulim – 5 % sisal	9,88	±0,59
30 % caulim – 5 % sisal	9,34	±0,69

O caulim, ao atingir temperaturas acima de 200 °C libera partículas de água em sua superfície, ocasionando um resfriamento no corpo de prova, diminuindo a velocidade de propagação<sup>7</sup>. Outro fator que também influencia neste resultado é a presença de constituintes não inflamáveis de baixa ignição como o quartzo e afins.

### 4. CONCLUSÃO

Conforme os resultados obtidos e discutidos pode-se concluir que a fabricação dos compósitos foi possível até um limite de 30 % para o resíduo e 5 % para as fibras, entretanto, não foram obtidas melhorias para a resistência à tração. Os resultados de flamabilidade, por outro lado, com melhoria de até 58 % em relação a matriz plena.

Sendo assim, de acordo com as exigências de projeto e características requeridas, o uso de resíduo de caulim mostrou-se promissor como auxiliar de retardo de chamas, contudo, demonstrou limitações quanto às propriedades mecânicas. As fibras nas condições estudadas mostraram-se pouco influentes, sendo necessários estudos relativos a melhorias na interação com a fase contínua.

### 5. REFERÊNCIAS

- 1.: MARINUCCI, G., Materiais Compósitos Poliméricos: Editora Artliber, 2011.
- 2.: RODRIGUES, J., SOUZA, J. A., FUJIYAMA, R., Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais da Amazônia fabricados por infusão, Revista Matéria, Vol.20, N.04, pp946-960,2015.
- 3.: GRIM, R. E., Clay Mineralogy. New York: McGraw-Hill, p.29 (Geological Science Series),1958.
- 4.: COSTA, D. S., Estudo da influência de resíduos gerados pela indústria de mineração nas propriedades de compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras naturais. Tese de doutorado,2016.
- 5.: CUNHA, E. J. S., Influência do uso de resíduo do processo bayer nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de base polimérica reforçados com fibra de curauá (*ananas lucidus*. Mill), Tese de doutorado, 2015.
- 6.: SILVA, H. S. P., Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras de curauá e híbridos com fibras de vidro, Dissertação de mestrado, 2010.
- 7.: RODRIGUES E. C., Estudo da influência do tempo de reação e do teor de “na” na síntese de zeólitas. Dissertação de Mestrado – 2013.



## **RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA COM REFORÇO DE FIBRAS DE BAMBU NOS COMPRIMENTOS DE 15 E 30 MM**

K.S.L, BARBOSA<sup>1</sup>

B. H. A, MENDES<sup>2</sup>

M. B. PINTO<sup>3</sup>

D. S, COSTA<sup>4</sup>

A.J.G, SANTOS<sup>5</sup>

J. A. S. SOUZA<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Bacharel em Ciência e Tecnologia, Mestranda em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil. E-mail: karllaslb@gmail.com

<sup>2</sup>Engenheiro Químico, Mestrando em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil. E-mail: bhmendes15@gmail.com

<sup>3</sup>Graduando em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará – Campus Ananindeua, Ananindeua, Pará, Brasil. E-mail: marlonborges11@gmail.com

<sup>4</sup>Engenheiro Mecânico, Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais, Universidade Federal do Pará – Campus Ananindeua, Ananindeua, Pará, Brasil. E-mail: deibsonsc@yahoo.com.br

<sup>5</sup>Engenheiro Mecânico, Doutorando em Engenharia de Recursos Naturais, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil. E-mail: ajgs@ufpa.br

<sup>6</sup>Engenheiro Químico, Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais, Universidade Federal do Pará – Campus Ananindeua, Ananindeua, Pará, Brasil. E-mail: jass@ufpa.br

**PALAVRAS-CHAVE:** Novos Materiais; Fibras Naturais; Bambu.

### **1. INTRODUÇÃO**

Os compósitos são materiais compostos por duas ou mais fases de diferentes propriedades químicas e físicas <sup>[1]</sup>. Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras naturais lignocelulósicas já estão sendo utilizados em variados setores, devido o aumento da consciência ecológica da sociedade. Fato esse tem incentivado pesquisadores na fabricação de novos materiais que utilizam fibras tradicionais e fibras que apresentam características promissoras <sup>[2,3]</sup>.

As fibras são reforços importantes devido proporcionarem o aumento da força da matriz, e influenciando e destacando as propriedades pretendidas das duas fases <sup>[4]</sup>. Além disso, o uso dessas fibras vegetais gera emprego, renda com o cultivo, produção e comercialização dessas fibras.

O desempenho do material compósito reforçado com fibras é avaliado pelo comprimento, forma, orientação, e composição das fibras bem como pelas propriedades mecânicas da matriz, além do arranjo das fibras em relação umas às outras, a concentração das fibras e a sua distribuição são fatores que influenciam nas propriedades dos compósitos reforçados com fibras <sup>[4]</sup>.

Portanto, o presente trabalho reverte-se como uma pesquisa adicional no campo dos materiais compósitos reforçados com fibras vegetais. Visando, assim, conhecer a resistência à tração de um material compósito reforçado com fibra do bambu nos comprimentos de 15 e 30 mm.

### **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **2.1. Materiais**

O polímero utilizado foi a Resina Poliéster Isoftálica, além do catalisador e o acelerador de Cobalto. As fibras de bambu (*Bambusa vulgaris*) utilizadas depois de extraídas foram cortadas nos comprimentos de 15 e 30 mm.

## 2.2. Métodos

Para a confecção de compósitos de matriz polimérica plena e matriz polimérica com reforço de fibras de bambu nos comprimentos de 15 e 30 mm foi utilizado o método conhecido como *hand lay-up*. Primeiramente foram feitos cálculos para se conhecer a massa e o volume de dos materiais necessários para a fabricação das placas compósito. As fibras depois de pesadas foram levadas para a estufa a uma temperatura de 105° C por 10 minutos para se retirar o excesso de umidade superficial. Na sequência iniciaram-se a produção das placas de resina poliéster sem inserção de fibras (placa plena) e com reforço de fibras de bambu nos comprimentos de 15 e 30 mm, com as seguintes proporções de fibras de bambu: 1, 2 e 3 %. As fibras foram dispostas aleatoriamente dentro da matriz polimérica. As placas de compósitos foram produzidas no molde e em seguida prensadas em prensa hidráulica com carga de 2,5 toneladas durante 20 minutos. Os corpos de prova de tração foram obtidos conforme recomendações da norma ASTM D3039.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Ensaios de Tração

Os compósitos poliméricos de matriz plena e com reforço de fibras de bambu nos comprimentos de 15 e 30 mm foram avaliados de acordo com sua resistência mecânica por meio do ensaio de tração, onde foram obtidos os seguintes resultados como mostra a tabela 1.

**Tabela 1 - Resultados do ensaio de tração**

Tipo de Amostra	Proporção de Fibras (%)	Resist. Tração (MPa) (Desvio Padrão)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Matriz plena	0	24,24 (±2,38)	1,03
	1	41,89 (±8,57)	1,33
Fibras de Bambu de 15 mm	2	35,49 (±5,53)	1,36
	3	32,57 (±6,00)	1,11
Fibras de Bambu de 30 mm	1	27,06 (±6,24)	1,00
	2	17,36 (±2,94)	0,84
	3	24,38 (±3,49)	1,11

**Fonte:** AUTORIA PRÓPRIA, 2018

Os resultados mostrados na tabela 1 mostram de maneira geral que houve um aumento na resistência mecânica em relação à matriz plena de todas as proporções de fibras no comprimento de 15 mm utilizadas como carga na matriz, onde a fração de 1 % obteve o maior valor de resistência à tração, observa-se também que apenas

a fração de 1 % de fibras de bambu nos comprimentos de 30 mm obteve valor de resistência à tração maior quando comparado a matriz plena, 27,06 MPa.

Os valores de módulo de elasticidade mostram um aumento em relação à matriz sem carga, que pode ser observado à medida que se adiciona fibras de bambu na matriz. CANEVAROLO JR. (2006) diz que quando o módulo de elasticidade da segunda fase for maior do que o da matriz, o resultado obtido implicará num aumento nas propriedades mecânicas do material.

Os compósitos de bambu no comprimento de 15 mm obtiveram valores de resistência superiores comparados com outros pesquisadores ([6,7]).

#### 4. CONCLUSÃO

A técnica utilizada para a fabricação dos materiais compósitos sugerida foi satisfatória, já que os compósitos atingiram o processo de polimerização da cadeia na matriz, ou seja, a cura do compósito, condizente para a fabricação dos corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos de tração.

Com a fabricação dos compósitos com reforço de bambu no comprimento de 15 mm pode-se dizer que os mesmos possuíram um limite de resistência maior quando comparados com o compósito de matriz plena e com compósitos de 30 mm de comprimento, onde a fração de 1 % de bambu 15 mm apresentou os maiores valores de resistência mecânica.

Referente ao módulo de elasticidade, os compósitos de matriz polimérica e reforço de fibras de bambu 15 mm na fração de 2 % apresentaram o valor de 1,36 GPa, sendo o maior valor.

#### 5. REFERÊNCIAS

- 1.: CALLISTER JR, William D.; Rethwisch, William D. Ciência e engenharia de materiais: uma Introdução. Tradução Sergio Murilo Stamile Soares. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- 2.: TARGA GN, PIRES EM, AL-QURESHI HÁ, BARRA GMO. Produção e caracterização mecânica de um compósito de fibra de juta e resina de poliéster insaturado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10, 2006, Foz do Iguaçu, PR. Anais... Foz do Iguaçu, PR, 2006.
- 3.: MONTEIRO, S.N, AQUINO RCMP, LOPES FPD, CARVALHO EA, D'ALMEIDA JRM. Comportamento mecânico e características estruturais de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas e alinhadas de Curauá. Revista Matéria, Rio de Janeiro, v. 11, n. 3, p. 197–203, 2006.
- 4.: VENTURA, AMFM. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. C.Tecn. Mat. Lisboa, v. 21, n. 3-4, p. 10-19, jul. 2009. [Acesso em: 31 jan]. Disponível em: <[http://www.scielo.mec.pt/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0870-](http://www.scielo.mec.pt/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0870-)>. 2018.
- 5.: CANEVAROLO JR, Sebastião V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiro. São Paulo: Artliber, 2006.
- 6.: COSTA, D. S. da. Caracterização de materiais compósitos de matriz poliéster e fibras de bambu, sisal e vidro e híbridos bambu/sisal, bambu/vidro e sisal/vidro. [dissertação de mestrado]. Belém: Universidade Federal do Pará; 2012.
- 7.: SANTOS, A. J. G. dos. et al. Influência da incorporação de fibras de bambu (*Bambusa vulgaris*) e resíduo de cobre em matrizes poliméricas termofixas. CONGRESSO NACIONAL DE ESTUDANTES DE ENGENHARIA MECÂNICA, 24, 2017, Rio Grande. Anais... Rio Grande, 2017.

## ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES CRISTALINAS DO COMPOSTO CLV/98 VIA ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE SÍNTESE

C. L. S. Santos<sup>1</sup>  
D. O. Lopes<sup>2</sup>  
V. J. P. Gama<sup>3</sup>  
S. A. P. Mota<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará e Brasil. E-mail: caio.lucas@unifesspa.edu.br

<sup>2</sup> Programa de Pós-graduação em Química, Mestranda, Universidade do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. E-mail: Deuzimar23@hotmail.com.

<sup>3</sup> Programa de Pós-graduação em Química, Mestranda, Universidade do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. E-mail: valtianegama@unifesspa.edu.br.

<sup>4</sup> Doutor em Engenharia, Universidade do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. E-mail: silviomota@unifesspa.edu.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** Lama Vermelha (LV); Carbonato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); CLV/98; Síntese; Difração de raios x (DRX).

### 1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas ambientais com relação à indústria de produção do alumínio é o descarte do resíduo da bauxita, denominado de lama vermelha (red mud). A composição química da lama vermelha varia extensamente e depende da natureza da bauxita e da técnica empregada no processo Bayer em cada planta industrial. Normalmente, a lama vermelha retém todo ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante o refino, combinado com sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica.<sup>1,2</sup>

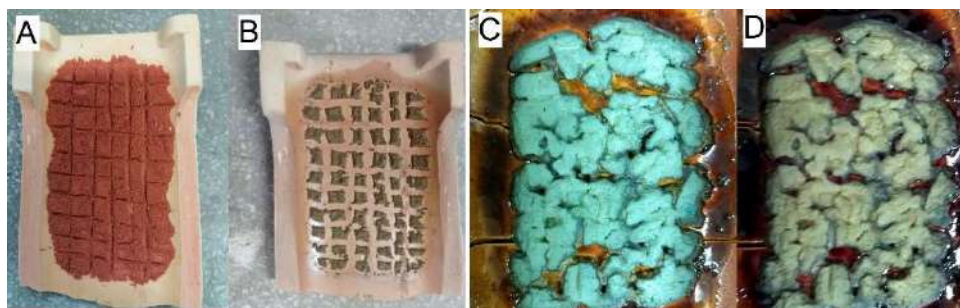
Visando contribuir com o avanço dos estudos da utilização da lama vermelha como catalisador e adsorvente em biocombustíveis, foi desenvolvido no Laboratório de Polímeros e Processo de Transformação dos Materiais (LPTM) na Universidade Federal do Sul e Sudeste do Para – Campus Marabá, a síntese de um material que apresenta um grande potencial catalisador e adsorvente, obtido através da combinação de carbonato de sódio e lama vermelha ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{LV}$ ), chamado CLV98. Nesse trabalho estudou-se, as mudanças de fases cristalinas desse composto em diferentes temperaturas de síntese.

### 2. METODOLOGIA

O CLV 98 foi sintetizado a partir da lama vermelha e do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , onde a lama vermelha passou por um processo de desagregação, com o auxílio de um almofariz e um pistilo. Após esse procedimento ambos passaram pelo processo de classificação com o passante em 250 mesh e retido em 325 mesh, e foram misturados na proporção de 1:1 e após a homogeneização do material a mistura foi acondicionada em recipientes cerâmicos, e finalmente sintetizadas no forno de marca JUNG nas temperaturas de 900°C, 1000°C e 1100°C por um período de 30 minutos

respectivamente. A Figura 1 mostra o aspecto do CLV/98, após a síntese nas diferentes temperaturas.

**Figura 1 – CLV/98 sintetizado, (A) in natura, (B) 900°C, (C) 1000°C, (D) 1100°C**



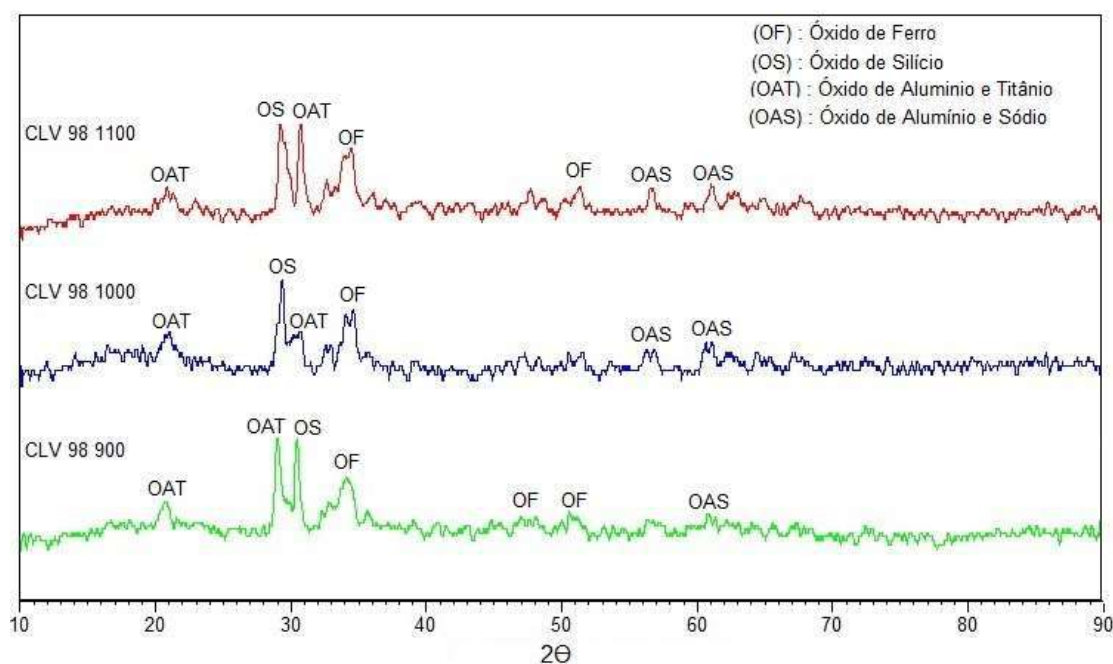
Fonte: Autor (2018)

Após a síntese, o material foi submetido à análise de Difração de raios x (DRX), em todas as amostras citadas, de modo a avaliar o comportamento das fases cristalinas do CLV/98 em diferentes temperaturas de produção.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A comparação entre os difratogramas de raios x do CLV/98 sintetizado nas temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C, são representados na Figura 2. Onde é possível observar variações de intensidade e deslocamentos em alguns picos à medida que a temperatura aumenta.

**Figura 2 – Espectro de DRX do CLV/98 em diferentes temperaturas de síntese**



Fonte: Autor (2018)



Através dos difratogramas do CLV/98 sintetizado em diferentes temperaturas, observa-se os picos referentes as fases cristalinas da Magnetita (Óxido de ferro  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ICSD 087697), Coesita (Óxido de silício  $\text{SiO}_2$  ICSD 100751), nota-se também, complexos como o Óxido de alumínio e titânio ( $(\text{Al}_2\text{Ti})\text{O}_5$ , ICSD 071356) e Óxido de sódio e alumínio ( $\text{Na}_{14}\text{Al}_4\text{O}_{13}$  ICSD 038063). Com o aumento da temperatura de síntese nos podemos notar variações de intensidade e deslocamentos nos picos de difração, principalmente nos referentes óxidos de alumínio e titânio localizados em  $2\theta$  igual a aproximadamente  $28^\circ$  e  $31^\circ$ . Tal fato se deve a reestruturação do composto.

Quanto as estruturas em que as fases se encontram, observa-se uma mescla entre cristais monoclinicos (Coesita e  $\text{Na}_{14}\text{Al}_4\text{O}_{13}$ ) e ortorrômnicos (Magnetita e  $(\text{Al}_2\text{Ti})\text{O}_5$ ), sendo elas mais estáveis à essa faixa de temperatura. No que tange a aplicabilidade, foi possível observar a grande presença de óxidos nas fases de CLV/98 sintetizado, independentemente da temperatura de síntese, mostrando-se promissor na área de adsorção e catálise, pois, segundo Pergher et al (2005), catalisadores e adsorventes óxidos à base de ferro têm sido usados em diversos processos industriais.

#### 4. CONCLUSÃO

Através das análises de Difração de raios x feitas nos materiais sintetizados, nota-se a ocorrência de elementos comuns na composição de compostos à base de Lama Vermelha como Ferro, Alumínio, Titânio, Sódio distribuídos em forma de óxidos nas fases constituintes do CLV/98. A presença desses elementos pode também está relacionada com sua alta resistência à degradação térmica, visto que, o material foi produzido em temperaturas relativamente elevadas. Conclui-se, portanto, que a análise do CLV/98 se mostrou satisfatória no que tange aos resultados obtidos, e baseado na sua composição, o material tem potencial na área de adsorção e catálise.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.: MCCONCHIE, D.; CLARK, M.; Davies-Mcconchie, F.; Proceedings of the 6th international alumina quality workshop, Brisbane, Australia, 2002.
- 2.: PERGHER, S. B. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D. I.; Quim. Nova 2005, 28, 751
- 3.: REESE, K. M.; CUNDIFF, W. H.; Ind. Eng. Chem. 1955, 47, 1672.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Deixo os agradecimentos a Pró- reitoria de extensão e assuntos estudantis (PROEX) da UNIFESSPA e ao laboratório de polímeros e processo de transformação de materiais (LPTM) e ao orientador Prof. Dr. Silvio Alex Pereira da Mota.

# MODIFICAÇÃO DE ARGILA BENTONITA PARA USO COMO NANOCARGA EM MATRIZES POLIMÉRICAS

Primeiro Autor (A.V, Duarte)<sup>1</sup>  
Primeiro Coautor (E.C.L, Silva)<sup>2</sup>  
Segundo Coautor (E.A.O, Melo)<sup>3</sup>  
Terceiro Coautor (D.K.M, Isidório)<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduanda em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Cariri, Juazeiro do Norte, Ceará, Brasil. avasconcelosduarte@hotmail.com.

<sup>2</sup> Graduanda em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Cariri, Juazeiro do Norte, Ceará, Brasil. ellencristine.designtec@gmail.com.

<sup>3</sup> Graduanda em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Cariri, Juazeiro do Norte, Ceará, Brasil. edilanya\_13@hotmail.com.

<sup>4</sup> Graduanda em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Cariri, Juazeiro do Norte, Ceará, Brasil. daysiannekessy1@hotmail.com.

**PALAVRAS-CHAVE:** argilas; organofilização; nanocargas; nanocompósitos.

## 1. INTRODUÇÃO

A classe dos nanomateriais merece destaque, pois a partir de estruturas em escala nanométrica é possível a obtenção de materiais com propriedades superiores, como maior resistência, condução de calor e eletricidade, maior reatividade, dentre outras, levando em consideração que os elementos se comportam de maneira diferente em nanoescala, por conta do maior número de interfaces de interação das moléculas.

Uns dos importantes materiais do mundo da nanotecnologia são os nanocompósitos. Os mesmos são compreendidos por pequenos teores de substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas dispersas dentro de uma matriz polimérica, e uma das combinações possíveis para a formação deste compósito é a de uma matriz polimérica e argilas modificadas, como a bentonita.

Os compósitos tradicionais são compostos por alto teor de carga inorgânica para a obtenção de melhores propriedades. Contudo, teores muito elevados de carga propiciam deterioração de outras propriedades, como o aumento da densidade do produto e perda na tenacidade devido à incompatibilidade entre o polímero orgânico e a carga inorgânica. Assim, diante dessa problemática e sabendo que a engenharia de materiais é um meio viável para solucionar as limitações desses e outros materiais, o trabalho em questão busca colaborar no avanço dos métodos de obtenção de nanocompósitos, por meio da modificação da argila bentonita regional com tensoativos para torná-la organofílica. Ou seja, utilizar a nanociência para manter as propriedades do produto mesmo com a inserção da carga no compósito e promover compatibilidade entre a matriz polimérica e a carga cerâmica.

## 2. METODOLOGIA

**MATERIAL:** Argila sódica regional utilizada foi a do tipo comercial Brasgel PA (sódica ativada) da Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande-PB; Tensoativos Modificadores da Argila; Praepagen WB®

(Cloreto de diestearil dimetil amônio), com 75% matéria ativa, fabricado pela Clariant Recife/PE.

**MÉTODO:** A primeira etapa do processo foi em relação a modificação da bentonita e para a preparação da argila organofílica tratada com o tensoativo, foi utilizada a metodologia de RODRIGUES, (2006) [2]. Sendo preparadas dispersões contendo 500 mL de água destilada e 20,08g de argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante sendo mantida por 20 minutos. Em seguida, adiciona-se uma solução contendo água destilada (12,04 mL) e tensoativo (12,04g). A agitação foi mantida por mais 20 minutos. Terminado essa etapa, a solução foi mantida à temperatura ambiente em repouso por 24 horas. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a  $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , por um período de 48 horas, e por fim, desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos (na forma de pó), os quais passaram em peneira ABNT nº 200 (abertura de 0,074mm) para posteriormente serem caracterizados.

A segunda etapa se deteve na caracterização da argila sem modificação e após modificação (organofilização). Inicialmente através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), em que através deste método foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de marca AVATAR TM 360ESP Nicolet e com varredura de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , do laboratório da UFC. E posteriormente com a Difração de raios X (DRX), em que essas foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu utilizando radiação Cu K do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30 mA, varredura entre 2 a 30 graus e velocidade de varredura de  $2^{\circ}/\text{min}$ .

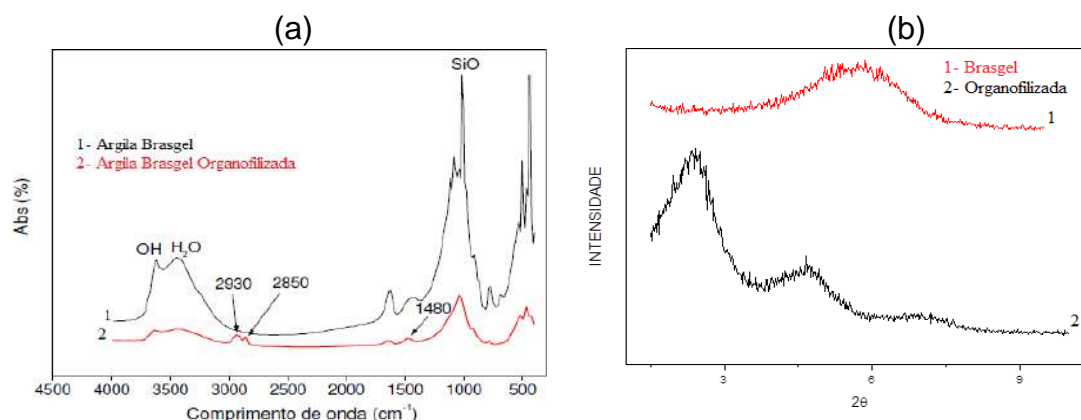
### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

Através do FTIR, foram obtidos os espectros de absorção na região do infravermelho das argilas normal e organofilizada que estão apresentados na Figura 1a. Nesta, pode-se observar que a amostra da argila Brasgel apresenta absorção a 3425 e 3637  $\text{cm}^{-1}$ , característica da presença de hidroxilas (vibração dos grupos OH); a 1633 $\text{cm}^{-1}$ , característica de água adsorvida; a 1007 $\text{cm}^{-1}$  característica das ligações Si-O-Si e nas faixas de 900,767 e 441 $\text{cm}^{-1}$ , características das camadas octaédricas. Para a amostra modificada com o tensoativo observa-se também a absorção entre 2836 e 2920  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao grupo CH<sub>2</sub> e 1461  $\text{cm}^{-1}$ , referentes à deformação assimétrica angular dos grupos (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>.

Os grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> apresentam bandas de adsorção nos espectros de infravermelho das argilas que foram modificadas, evidenciando a presença do cátion quaternário de amônia na estrutura lamelar da montmorilonita.

Já com o DRX, obteve-se a Figura 1b que compara a argila não modificada e a argila modificada. Os valores dos espaçamentos basais estão apresentados na Tabela 1. Pelo ensaio de difratogrametria se evidencia a presença de diferentes espaçamentos basais para a argila modificada, bem como o aumento da distância do espaçamento interplanar basal. O aparecimento de três novas populações foi devido ao tensoativo utilizado na organofilização da bentonita. Assim o aumento na distância interlamelar da argila comprova que houve uma efetiva organofilização, ou seja, efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila.

**Figura 1- Caracterização das argilas (a) Espectroscopia de infravermelho (b) Difratoograma de raios-X**



FONTE: Isidório (2017)

**Tabela 1- Distância Interplanar basal d(001) das amostras de argilas**

Amostra (Argila)	2 $\Theta$			d <sub>(001)</sub> (Å)		
Brasgel	—	—	6,8	—	—	12,98
Brasgel Organofilizada	2,53	4,8	7	34,88	18,39	12,61

FONTE: Isidório (2017)

## 4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que a análise do infravermelho mostrou a presença de várias bandas características do tensoativo, indicando uma efetiva intercalação do mesmo nos espaços interlamelares da argila, dando-lhe um caráter organofílico. Verificou-se ainda que a análise de DR-X da argila que passou pelo processo de organofiliação mostrou um momento de distância interplanar basal d(001) bem como o surgimento de novos picos provenientes da troca iônica dos cátions de Na<sup>+</sup> por íons de sais quaternários de amônio tensoativo.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FERMINO, Danilo Marin. Estudo das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas de nanocompósito de HMSPP (polipropileno com alta resistência do fundido) com uma bentonita Brasileira. 2011. 134f. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo.
2. RODRIGUES, A. W. B.; Influência do tratamento da argila bentonita e de compatibilizantes no desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno - Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, 2006.
3. SANTOS, T. N.; SILVA, F. C.; BRUM, P. R. C.; BORSCHIVER, S. & GUIMARÃES, M.J. O. C. Gestão do conhecimento em nanotecnologia e nanociência com ênfase em materiais poliméricos nanoestruturados. Publicação Interna, EQ/UFRJ. 2004

## CARACTERIZAÇÃO DO CALCÁRIO UTILIZADO POR UMA SIDERÚRGICA DO SUDESTE DO PARÁ

Primeiro Autor (<M.M.M>, <FILHO>)<sup>1</sup>  
Primeiro Coautor (<R.N.J.F>, <Silva>)<sup>2</sup>  
Segundo Coautor (<A.S.S>, <NEVES>)<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de materiais, graduando, Universidade Federal do Pará, Ananindeua, Pará e Brasil. mauriciomateriais16@gmail.com.

<sup>2</sup> Engenharia de materiais, graduando, Universidade Federal do Pará, Ananindeua, Pará e Brasil. rute.nara@gmail.com.

<sup>3</sup> Engenheiro químico, mestre, Universidade Federal do Pará, Ananindeua, Pará e Brasil. alacidneves@ufpa.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** Calcário 1; Siderúrgica 2; Caracterização 3.

### 1. INTRODUÇÃO

O calcário é uma rocha sedimentar constituída basicamente pelo mineral calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Por se tratar de uma rocha sedimentar, sua formação é resultante da desintegração e decomposição de rochas preexistentes. A composição do calcário varia muito com a localidade da qual é extraído, portanto, essas rochas calcárias possuem variação na quantidade de certos minérios como, carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e magnésio ( $\text{MgCO}_3$ ), matéria orgânica, alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e outros<sup>(4)</sup>.

O carbonato de cálcio é muito utilizado em vários setores industriais, desde a indústria alimentícia à de papéis, plásticos, siderurgia e agrícola. O setor industrial que mais consome o calcário é o siderúrgico com o percentual em torno de 36%, seguido da construção civil com 29% e a indústria química com 8%<sup>(2)</sup>.

Para a utilização na metalurgia, o grau de pureza tem que ser elevado, com o teor de alumina e sílica (considerados impurezas) reduzidos a valores abaixo de 1% e 2% respectivamente. Da mesma forma o fósforo e enxofre que também são prejudiciais e devem estar com o percentual abaixo de 0,02% e 0,03% de modo respectivo. Após estas considerações, é notável a importância de caracterizar este material, prevendo desta forma o setor a qual poderá ser aplicado.

O escopo do presente trabalho é caracterizar o calcário calcítico, com as técnicas de Fluorescência de Raios X, Difração de Raios X, granulometria, massa específica e teor de umidade.

### 2. METODOLOGIA

O calcário (Figura 1) proveniente da Siderúrgica Norte Brasil S.A. (SINOBRAS), passou por análise granulométrica, massa específica (técnica do



balão volumétrico), Difração de Raio-X (DRX) e Fluorescência de Raio-X (FRX). Ambas as técnicas de difração e fluorescência foram obtidas no laboratório de caracterização do instituto de geociências.

**Figura 1 – Finos de Calcário calcítico**



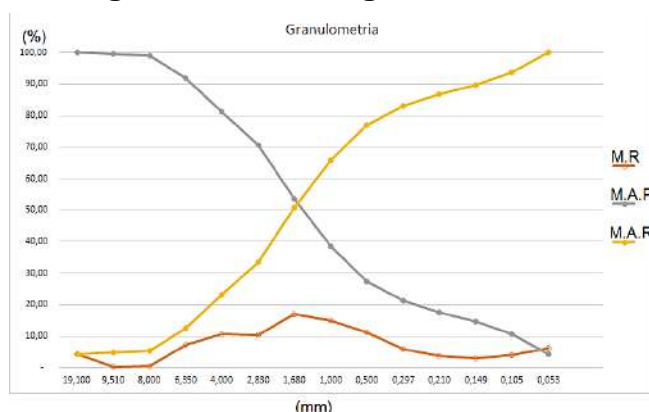
Fonte: próprio autor.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

#### 3.1 Análise granulométrica

A figura 2 mostra o gráfico da granulometria do calcário (Massa Retida, Massa Acumulada Passante e Massa Acumulada Retida), cerca de 76,97% se encontra na faixa acima de 0,5mm. Por se tratar de um minério de rochas sedimentares o é característico do calcário possui granulometria fina<sup>(1,4)</sup>. Consequentemente 27,39% estão abaixo de 0,5mm. A linha vermelha do gráfico é a massa retida na qual há um acúmulo maior na faixa de 1,680mm.

**Figura 2 – Análise granulométrica**



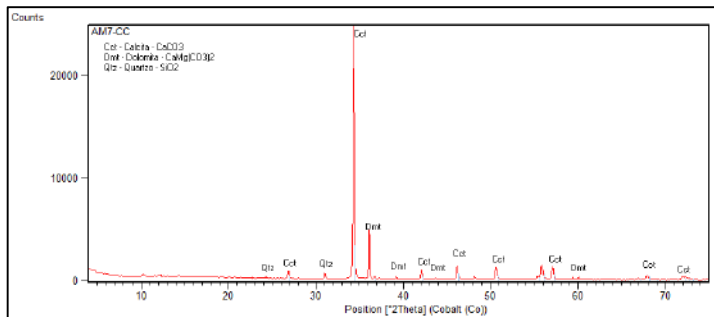
Fonte: próprio autor.

#### 3.3 Difração de Raio-X (DRX) e Fluorescência de Raio-X (FRX)

As fases predominantemente presentes no calcário foram calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ). Com auxílio do FRX, na tabela 1, pode-se dizer que esse calcário é não é dolomítico pelo o baixo teor

de  $\text{MgO}$ <sup>(3)</sup>. Logo esta amostra é um calcário calcítico, com teor de  $\text{CaO}$  cerca de 52,9%.

**Figura 3 – Análise granulométrica**



Fonte: próprio autor.

**Tabela 1 – FRX**

Componentes	%
$\text{SiO}_2$	0,98
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,42
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,26
$\text{SrO}$	0,15
$\text{MgO}$	1,64
$\text{CaO}$	52,9
PF	42,64

A perda ao fogo é devido a grande quantidade de voláteis na qual o calcário possui entre eles são matéria orgânica e  $\text{H}_2\text{O}$  superficial/estrutural.

### 3.2 Massa específica e teor de umidade

Após a técnica do balão volumétrico determinou-se a massa específica com valor de  $2,6162 \text{ g/cm}^3$ . Resultado que corrobora com estudos de Shindo (2017), isto é, esta grandeza não terá variações grandes devido a semelhança dos óxidos presentes no minério. O teor de umidade é 3,33%, obtido após 24 horas a temperatura de  $105^\circ\text{C}$ .

## 4. CONCLUSÃO

Os finos de calcário possui mais da metade dos constituintes de  $\text{CaO}$  que está na forma de  $\text{CaCO}_3$ , sua granulometria é 81,2% abaixo de 4 mm, ou seja, não necessita de etapas de moagem.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

<sup>1</sup>Crnkovic, P. M.; Polito, W. P.; Filho, C.G. S.; Milioli, F. E.; Pagliuso, J. D. **O efeito da granulometria na decrepitação durante a decomposição térmica de calcários e carvão**. Química Nova, Vol. 27, Nº 1, 2004.

<sup>2</sup>Galo, D. B.; Júnior, N. A. G.; **Sumário mineral – Cal**. DNPM, Vol. 35, Brasília, 2016.

<sup>3</sup>Shindo, K. G. **Estudo da calcinação de calcário para a produção de óxido de cálcio**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Engenharia química, universidade federal de Uberlândia, 2017.

<sup>4</sup>Sampaio, J. A.; Almeida, S. L. M. **Calcário e Dolomito**. Rio de Janeiro: CETEM, 2008.

## AVALIAÇÃO DO COLAPSO EM EMBALAGENS PLÁSTICAS DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS

C.P. Matheus<sup>1</sup>, L.A. Pessan<sup>2</sup>, C.V.M. Balarim<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, Brasil.  
[camilapmatheus@gmail.com](mailto:camilapmatheus@gmail.com)

<sup>2</sup> Engenharia de Materiais. Mestre em Engenharia de Materiais, Doutor e PhD em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, Brasil.  
[pessan@ufscar.br](mailto:pessan@ufscar.br)

<sup>3</sup> Engenharia de Materiais. Mestre em Engenharia de Materiais. Unipac. Pompeia, SP, Brasil.  
[caio.balarim@unipac.com.br](mailto:caio.balarim@unipac.com.br)

**PALAVRAS-CHAVE:** Colapso; Embalagens plásticas; Agroquímicos; Propriedades de barreira em polímeros; Permeabilidade.

### 1. INTRODUÇÃO

Uma embalagem plástica destinada ao acondicionamento de defensivos agrícola afetada pelo fenômeno de colapso pode ter sua venda interdita por fiscais do setor de agricultura. O colapso de embalagens plásticas ocorre quando um diferencial de pressão excede a resistência mecânica da embalagem e as paredes sofrem distorções. O mercado de frascos para produtos agroquímicos utiliza diferentes tipos de embalagens plásticas com diferentes propriedades de barreira visando à eliminação desse problema. No setor agroquímico, acredita-se que a causa preponderante do colapso é a permeação do produto através das paredes do frasco. Portanto, visando conhecer as causas deste problema e minimizar os impactos econômicos provenientes deste fenômeno, o trabalho proposto busca o entendimento dos fatores que levam ao problema de forma a auxiliar os profissionais das indústrias nos futuros desenvolvimentos de embalagens para agroquímicos.

### 2. METODOLOGIA

Diferentes amostras de embalagens para acondicionamento de defensivos agrícolas foram fornecidas pela empresa Máquinas Agrícolas Jacto S/A - Divisão Unipac. As embalagens utilizadas foram fabricadas em polietileno de alta densidade (PEAD), embalagem multicamada com EVOH (copolímero de etileno e álcool vinílico) na camada interna, e embalagem PEAD com tratamento de fluoretação na camada interna.

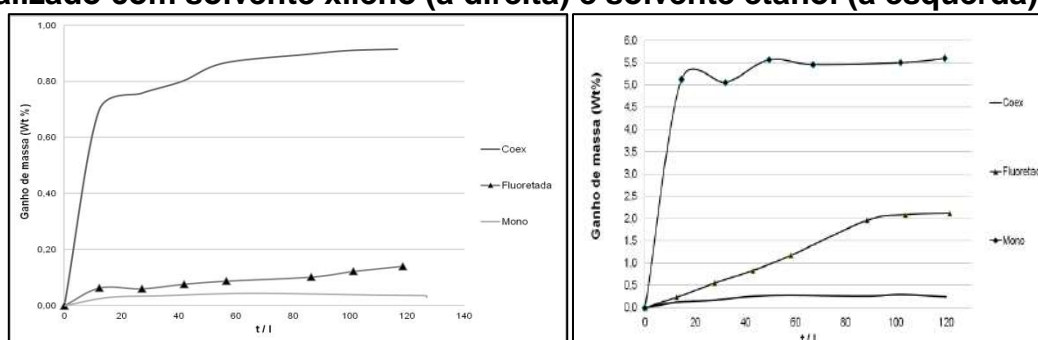
O estudo foi baseado em ensaios de sorção e permeabilidade visando avaliar o comportamento das embalagens quando submetidas ao condicionamento de distintos solventes. Os solventes utilizados nos ensaios deste trabalho foram xileno ( $C_8H_{10}$ ) grau de pureza PA (ANIDROL) e etanol ( $C_2H_6O$ ) 70°GL, (NORD). Tais solventes foram escolhidos a partir de seus parâmetros de solubilidade e disponibilidade laboratorial. Para o ensaio de sorção, o monitoramento da variação da massa foi realizado periodicamente e registrado. Para o ensaio de permeabilidade, as embalagens foram seladas após o envase com os diferentes solventes e então o monitoramento da perda de massa foi realizado semanalmente durante 21 dias. Ambos os ensaios

foram realizados em estufa à temperatura de 58°C.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A seguir são apresentados na figura 1, separadamente, os resultados obtidos no ensaio de sorção com o solvente xileno e com o solvente etanol após um período de aproximadamente 10 dias. Para esta análise, considerou-se o ganho de massa das diferentes amostras levando em conta a espessura de cada corpo de prova, de forma a homogeneizar os dados e normalizá-los.

**Figura 1 - Ganho de massa percentual das amostras de diferentes embalagens como uma função de  $t/l$  onde  $t$  é o tempo de envelhecimento em horas e  $l$  é a espessura da embalagem utilizada em mm. Ensaio realizado com solvente xileno (à direita) e solvente etanol (à esquerda)**

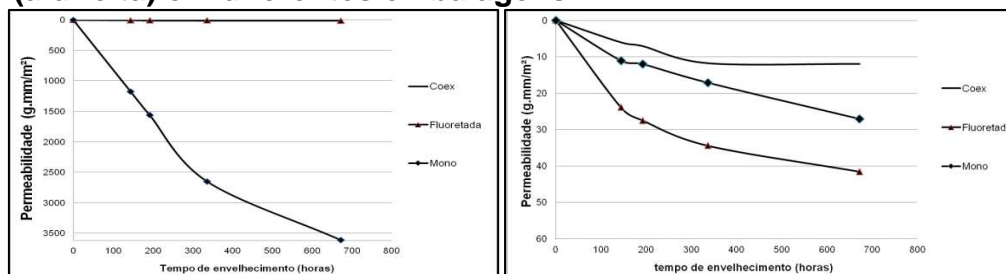


Observa-se que a embalagem monocamada (constituída apenas por PEAD) foi a embalagem que teve o maior ganho de massa no tempo apresentado (5%), seguida da embalagem de PEAD fluoretada (2%) enquanto a embalagem coex foi a que apresentou a menor sorção de massa no mesmo período (por volta de 0,30%). Tal discrepância pode ser explicada levando-se em conta a estrutura química de cada embalagem e o conhecido princípio de solubilidade "semelhante dissolve semelhante" <sup>(1) (2)</sup>. Sabe-se que a embalagem PEAD é apolar e, portanto possui o mesmo caráter do solvente aromático xileno, também apolar. Desta forma, embalagens de PEAD serão altamente suscetíveis ao ganho de massa devido à baixa diferença na solubilidade e alta afinidade química com solventes aromáticos e esta suscetibilidade diminui conforme a embalagem adquire caráter polar (como a embalagem fluoretada ou com EVOH) ou quando na utilização de um solvente polar como o etanol <sup>(1) (3) (4)</sup>.

A figura 2 apresenta os dados após o ensaio de permeabilidade. É possível observar que a embalagem PEAD monocamada teve a maior permeabilidade com o solvente xileno. Acredita-se que este fenômeno é justificado pelo fato de que a etapa de sorção é a pré-determinante para haver a permeabilidade. Havendo afinidade química e, conseqüentemente absorção do solvente pela embalagem, haverá a posterior difusão ao longo do volume livre da estrutura e, por fim, a permeabilidade do solvente para o meio externo <sup>(3)(4)</sup>. Da mesma maneira, percebe-se que a embalagem com EVOH apresenta a menor permeabilidade ao solvente etanol embora tenha sido a embalagem com maior ganho de massa no ensaio de sorção. Estes resultados são sugestivos de que, no caso da embalagem com EVOH, a difusão é mais

dificultada devido à presença de fortes interações intermoleculares como as ligações de hidrogênio que diminuem o volume livre da estrutura polimérica <sup>(5)</sup> e, conseqüentemente, reduzem a permeabilidade total.

**Figura 2: Permeação do solvente xileno (à esquerda) e do solvente etanol (à direita) em diferentes embalagens.**



Portanto, observa-se que embora a sorção de solvente seja um parâmetro primordial para se analisar a afinidade química para um determinado solvente, por si só não diz nada conclusivo sobre a permeação global do solvente em uma determinada embalagem. De uma maneira geral, pode-se inferir que a permeabilidade será dificultada quanto menor for a sorção devido a baixa afinidade de um solvente no polímero constituinte da embalagem e quanto menor for a dificuldade de difusão deste solvente. Sendo assim, a suscetibilidade ao colapso devido à permeabilidade dependerá de ambas as contribuições: sorção e difusão.

#### 4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, percebeu-se que diversos fatores químicos ou físicos, quando agindo de forma conjunta, podem levar a gradientes de pressões nas embalagens causando o problema de colapso e que, portanto, mudanças químicas e estruturais nas embalagens plásticas podem trazer benefícios às indústrias que lidam com este problema do setor agroquímico.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CANEVAROLO Jr, S. V. Ciência dos polímeros. Artiliber editora, São Paulo, 2002
2. SANGAM, H. P.; ROWE, R. K. Effect of surface fluorination on diffusion through a high density polyethylene geomembrane. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, American Society of Civil Engineers, v. 131, n. 6, p. 694–704, 2005.
3. ZHAO, J. et al. Permeability of evoh barrier material used in automotive applications: Metrology development for model fuel mixtures. Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles, Technip, v. 70, n. 2, p. 353–366, 2015.
4. CLÉMENT, R. et al. An original automated desorption apparatus for measuring multi-component sorption properties of barrier polymer films. Journal of Membrane Science, Elsevier, v. 302, n. 1, p. 95–101, 2007
5. MATSUI, I.; ONISHI, H.; YAMAMOTO, T. 9th eurolace conference. In: Study on orientable EVOH. [S.l.: s.n.], 2003.



## CARACTERIZAÇÃO DE FASES MICROESTRUTURAIS DE REVESTIMENTO RESISTENTE AO DESGASTE DEPOSITADO POR BRASAGEM

L.M.F. Sousa<sup>1</sup>

P.R. Dias<sup>2</sup>

H.H.A.Oliveira<sup>3</sup>

M.C.Carvalho<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, Graduando, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. liviafernandes017@gmail.com

<sup>2</sup> Engenharia de Materiais, Graduando, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. pablo.dias@unifesspa.edu.br

<sup>3</sup> Engenharia de Materiais, Graduando, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. hellenhagata@unifesspa.edu.br

<sup>4</sup> Engenharia Química, Professor Doutor, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. correa@unifesspa.edu.br

**PALAVRAS-CHAVE:** desgaste; revestimento duro; elementos; fases; propriedades;

### 1. INTRODUÇÃO

O desgaste é um fenômeno complexo que depende das condições tribológicas dos materiais, pois, conforme Carvalho (2016) é uma alteração da superfície sólida pela perda ou deslocamento progressivo do material por efeito do movimento relativo entre a superfície e uma substância. Segundo Dias (2002), o custo para o processo de recuperação destas peças nas indústrias é relativamente alto, logo, a utilização de revestimentos duros tornou-se uma alternativa viável para esta necessidade, elevando a sua vida útil.

Dentre os diversos materiais, as ligas de ferros fundidos brancos com alto teor de Cromo (FFBAC) são amplamente usadas em aplicações que requerem propriedades de alta dureza. De acordo com Ishi (2012), estas ligas aplicam-se em revestimentos de peças, no qual a resistência é primordial, apresentando uma vasta composição química, nas quais os teores de Cromo podem variar entre 6% a 35% e os teores de Carbono entre 2% a 6%.

Gomes (2015) relata que a partir da caracterização destes materiais, através de técnicas instrumentais de análise, é possível correlacionar à composição e a estrutura, relacionando com suas propriedades químicas, físicas e mecânicas. Portanto, este trabalho tem como finalidade a caracterização de revestimentos duros depositados pelo processo de brasagem, objetivando analisar a composição e a microestrutura com suas propriedades.

### 2. METODOLOGIA

O processo usado para a aplicação do revestimento por brasagem é característico de revestimentos industriais. Desta maneira, a amostra foi sujeita aos procedimentos padrões de corte, lixamento e polimento. Posteriormente, foi feito o ataque químico com reagente ácido, revelando a microestrutura para as análises a serem efetuadas, sendo estas a análise química no espectrômetro de emissão óptica OXFORD modelo FOUNDRY MASTER, microscopia óptica com o microscópio óptico Carls Zeiss Axioskop 40 A Pol com software Axion Vision e microscopia eletrônica de varredura (MEV) do modelo HITACHI TM3000, acoplado

com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) modelo SwiftED3000.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A tabela 1 demonstra o resultado de composição química da peça, em que é perceptível a presença de Carbono em uma faixa de 2,94%, característico de ferro fundido branco hipoeutético. O Cromo, com o teor de 15,9% possui efeito de potencial grafitizante negativo, ou seja, tendência de formar carbonetos, tais como o eutético  $M_7C_3$ . O teor relativamente baixo do Silício, aproximadamente 0,5%, indica que o material apresenta fratura branca, sendo considerado um elemento controlador da formação de grafita. O Manganês tem efeito contrário ao do Silício, pois, segundo Colpaert (2008), este prejudica a decomposição da cementita da estrutura perlítica, estabilizando-a, assumindo-se que em teores elevados anula o efeito do Silício, e como se dispõe em uma taxa de 1%, seu efeito é mais significativo.

**Tabela 1- Composição química da peça**

Elemento	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
<b>Média (%)</b>	78,0	2,94	0,425	1,07	0,0198	0,0297	15,9	0,719	0,0715	0,692

*Fonte: Autor*

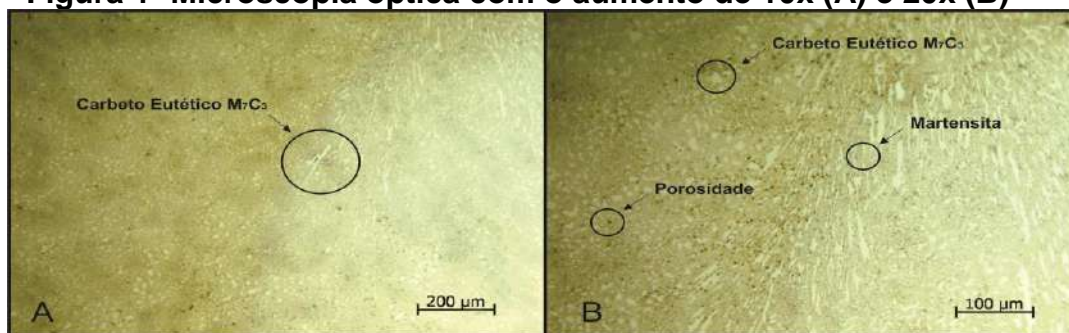
O Enxofre e o Fósforo, por apresentarem teores baixos, não possuem ação muito relevante como grafitizante, no qual o Enxofre geralmente está presente em forma de sulfetos, proporcionando a formação de inclusões, enquanto que o Fósforo estabiliza a cementita e contribui para a fragilidade. Com a proporção significativa de Molibdênio, em torno de 0,7%, é possível elevar a temperabilidade e garantir uma matriz austenítica metaestável. O Níquel e o Cobre, nestas porcentagens, são considerados grafitizantes, e presentes no material estabilizam a austenita.

A partir deste resultado, é possível correlacionar a análise química à microestrutura, pois, de acordo com a norma ASTM A532/A532M-10 (2014), a composição é similar às especificações padrões da liga de classe II do tipo B da norma correspondente. Afinal, ao analisar a micrografia, observa-se que este revestimento apresenta a estrutura do FFBAC, visto que houve o início da formação dos cristais hexagonais e de bastões, de Carbetos de Cromo do eutético  $M_7C_3$  e do primário  $M_7C_3$  (ver figura 1A, 1B e 2), dispersos em uma matriz composta de Austenita e agulhas de Martensita, o qual pode ser comprovado através da figura 2, que demonstra a morfologia da superfície da amostra e o mapeamento dos elementos mais significativos (Fe, C e Cr). Além da presença de porosidades que ocasionam fragilização no material.

De acordo com Oliveira (2015), quando a fração volumétrica de carbeto alcança 20%, eles tendem a desaparecer, porém, ao atingir uma fração que varia entre 35 a 40%, os carbonetos primários surgem em forma de grandes cristais hexagonais, logo, ao calcular este volume de acordo com a equação 1, a fração volumétrica equivaleu a 29,79%, justificando o início dessa formação dos cristais hexagonais na peça.

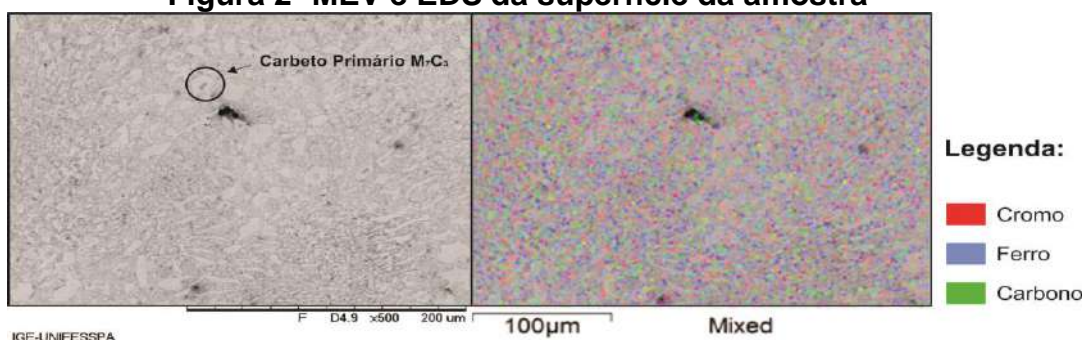
$$\%CV = 12,33. (\%C) + 0,55. (\%Cr) - 15,2 \quad (1)$$

**Figura 1- Microscopia óptica com o aumento de 10x (A) e 20x (B)**



Fonte: Autor (2018)

**Figura 2- MEV e EDS da superfície da amostra**



Fonte: Autor (2018)

## 4. CONCLUSÃO

Conclui-se que com as análises qualitativas realizadas foi possível identificar, através da microscopia óptica e do MEV/EDS, que este revestimento duro é composto por FFBAC, pois, observou-se a formação de cristais hexagonais de Carbeto de Cromo eutético e primário. Além disso, com o resultado da análise química, notou-se o quanto os elementos de liga presentes são relevantes e significativos para as propriedades do produto final, assegurando uma boa resistência ao desgaste e dureza.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 5.1.: ASTM A532, Standard Specification for Abrasion-Resistant Cast Irons. (ISO/TR 13393 -10). Reapproved, 2014.
- 5.2.: CARVALHO, M. Análise microestrutural e de propriedades mecânicas de revestimentos soldados por SAW e GMAW-CW. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Pará. Belém, 2016.
- 5.3.: COLPAERT, H. Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns. 4ª Edição. São Paulo. Editora Blucher. 2008.
- 5.4.: DIAS, M. Avaliação dos parâmetros de soldagem na resistência ao desgaste abrasivo de revestimentos duros. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2002.
- 5.5.: GOMES, P. Caracterização de materiais: Uma abordagem das possibilidades de algumas técnicas instrumentais. Monografia do Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de São João del-Rei. São João del-Rei, 2015.
- 5.6.: ISHI, R. Influência do pré-aquecimento na perda de massa de revestimentos duros aplicados pelo processo de soldagem com arame tubular. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2012.
- 5.7.: OLIVEIRA, C. Desenvolvimento e caracterização de liga de ferro fundido branco alto cromo com adição de nióbio para uso em mineração. Dissertação de Mestrado. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2015.

## **CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE MASSAS CERÂMICAS INCORPORADAS COM RESÍDUO DE MDF PARA APLICAÇÃO EM BLOCOS**

Túlio Galvão Apolônio (T. G. Apolônio)<sup>1</sup>  
Ester Pires de Almeida (E. P. Almeida)<sup>2</sup>  
Gelmires Araújo Neves (G. A. Neves)<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduando (IC), Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, Brasil. E-mail: tuliogalvaoap@gmail.com

<sup>2</sup> Pesquisadora PNPD, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, Brasil. E-mail: esther.almeida@ufcg.edu.br

<sup>3</sup> Professor Doutor, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, Brasil. E-mail: gelmires.neves@ufcg.edu.br

**PALAVRAS-CHAVE:** Caracterização; Massas Cerâmicas; MDF; Blocos

### **1. INTRODUÇÃO**

O crescimento populacional, acompanhado do desenvolvimento tecnológico e econômico, vem mudando os modos de produção e consumo das populações. Este desenvolvimento ocorre em função da utilização de recursos naturais como matérias-primas para criação de novos produtos. Por outro lado, esta parcela consumista da sociedade não está preparada para gerenciar os resíduos gerados, trazendo danos ambientais como consequência <sup>[1]</sup>. O setor moveleiro sempre esteve presente como um gerador de resíduos sólidos, no entanto, como a madeira é uma matéria-prima de fonte renovável, nunca houve uma maior preocupação com as questões ambientais <sup>[2]</sup>.

A grande aplicabilidade do MDF na indústria moveleira se dá por sua média densidade, pela sua excelente trabalhabilidade, estabilidade dimensional e por ser aplicado como revestimentos e acabamentos. Entretanto, se o resíduo deste material não possuir um descarte adequado, poderá trazer prejuízos ambientais devido à utilização de formaldeído durante o seu processamento <sup>[3]</sup>.

A busca do mercado por produtos cerâmicos que ofereçam melhores propriedades utilizando matérias-primas de baixo custo é cada vez mais crescente. Pesquisas estão sendo feitas com o intuito de reciclar resíduos industriais e incorporá-los nas composições originais do produto cerâmico, para se obter produtos com propriedades similares ou superiores às do original <sup>[4]</sup>.

Uma maneira de minimizar impactos ambientais provenientes da má disposição de resíduos sólidos é incorporando este resíduo em aplicações em setores industriais de alta demanda. À vista disso, o objetivo deste trabalho é estudar a viabilidade da incorporação do resíduo de MDF a partir de caracterizações químicas para aplicações em blocos cerâmicos.

### **2. METODOLOGIA**

As matérias-primas utilizadas neste estudo foram argila plástica de queima vermelha e resíduo de MDF. Estas passaram por beneficiamento para atingirem granulometria ideal para as caracterizações. Foram incorporados teores de 0%, 5%, 10% e 15% de resíduo de MDF, gerando as composições C1,



C2, C3 e C4, respectivamente. Após o preparo das formulações, foram realizadas caracterizações químicas e mineralógicas das amostras.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

#### 3.1 Análise Química (EDX):

Tabela 1 - Análise química das composições medidas em percentuais de óxidos

COMPOSIÇÃO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Outros Óxidos	*PF
<b>C1 (0%) MDF</b>	52,9	15,8	8,0	2,3	1,0	1,9	17,0
<b>C2 (5%) MDF</b>	46,9	21,0	6,8	1,6	1,8	1,7	20,1
<b>C3 (10%) MDF</b>	46,2	15,0	6,4	1,9	0,6	2,7	27,0
<b>C4 (15%) MDF</b>	28,7	11,0	4,2	1,0	0,9	2,6	52,8

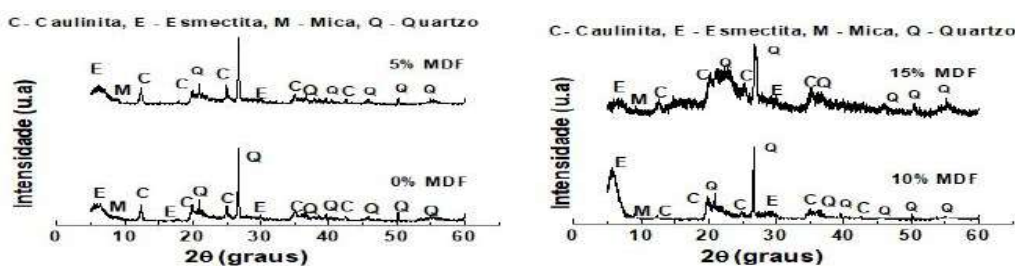
Perda ao Fogo – 1000°C

Fonte: Própria (2018)

A Tabela 1 expõe os dados da análise química das composições. A elevada percentagem de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na composição C1 está associada com a elevada quantidade de argilominerais, minerais acessórios e sílica livre provenientes da argila utilizada. Sendo assim, à medida que se aumenta a incorporação do MDF na massa cerâmica, as percentagens dos óxidos citados acima são reduzidas [5]. O MgO e K<sub>2</sub>O são agentes fundentes da composição, responsáveis por diminuir a temperatura de formação de fase líquida [6]. Já na perda ao fogo, é possível observar o aumento de sua percentagem de acordo com o aumento do resíduo. Isto decorre da quantidade de matéria orgânica presente no MDF.

#### 3.2 Difração de Raios X (DRX):

Figura 1 – Padrão de difração de raios X das composições



Fonte: Própria (2018)

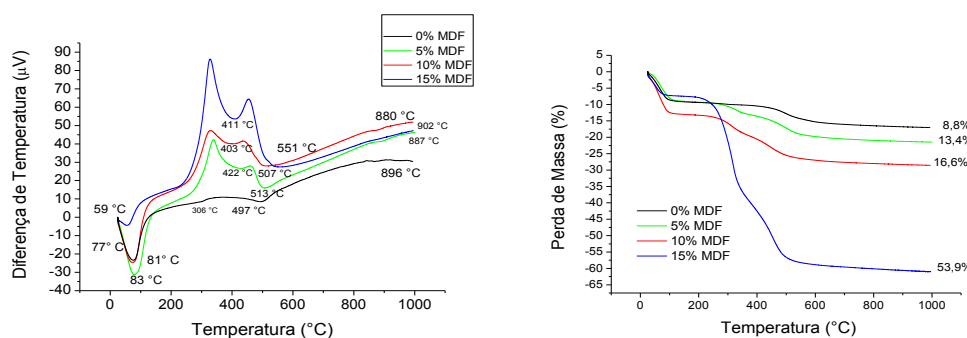
A figura 1 ilustra as difrações de raios X das composições. De acordo com os difratogramas, foi possível observar picos de Caulinita (JCPDS 79-1570), Esmeclita (JCPDS 13-0135), Mica (JCPDS 83-1808) e Quartz (JCPDS 46-1045). As fases mineralógicas identificadas na difração de raios X são características de matérias-primas adequadas para confecção de blocos [7].

#### 3.3 Análise Térmica Diferencial (DTA):



Na Figura 2, são ilustradas as curvas das análises térmicas diferenciais e as perdas de massa das composições. Os primeiros picos endotérmicos que estão entre 0° C e 100 °C são referentes a perda de água livre e adsorvida. Entre 306 °C até 422 °C foi possível observar a volatilização da matéria orgânica das composições, que é proveniente principalmente do resíduo de MDF. Acima de 500 °C, foram percebidos picos referentes à desidroxilação da caulinita. Os picos entre 887 °C e 902 °C são referentes a nucleação de mulita. Percebeu-se que a medida que se incorporou o resíduo de MDF, a perda ao fogo aumentou. Este aumento é explicado pela quantidade de matéria orgânica que a composição C4 (15% MDF) possui, este resultado corrobora com a análise química.

**Figura 2 – Curvas de análises térmicas das composições (esquerda) e Curvas das perdas de massa das composições (direita)**



Fonte: Própria (2018)

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados das caracterizações das massas formuladas mostraram que as composições com teores intermediários de resíduos (5% e 10%) são as mais propícias para a confecção de blocos.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GOUVEIA, Nelson. Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social. **Ciência & saúde coletiva**, v. 17, p. 1503-1510, 2012.
- [2] KOZAK, Pedro Altamir et al. Identificação, quantificação e classificação dos resíduos sólidos de uma fábrica de móveis. **Revista Acadêmica: Ciência Animal**, v. 6, n. 2, p. 203-212, 2017.
- [3] BELINI, Ugo Leandro. **Caracterização e alterações na estrutura anatômica da madeira do Eucalyptus granis em três condições de desfibramento e efeito nas propriedades tecnológicas de painéis MDF**. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [4] CASAGRANDE, Marcos Cardoso et al. Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: processamento e aplicações no setor cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 1/2, p. 34-42, 2008.
- [5] ANJOS, Cassia Mendonça; NEVES, Gelmires Araújo. 3. Utilização do resíduo de caulim para a produção de blocos solo-cal. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, 2011.
- [6] RIELLA, H. G.; FRANJNDLICH, E. U. C.; DURAZZO, M. Caracterização e Utilização de Fundentes em Massas Cerâmicas. **Cerâmica Industrial**, v.7, p.33-36, 2002.
- [7] SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, 2ª edição, vol. 1, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, Brasil, 1989.

#### 6. AGRADECIMENTOS

UFCG, UAEMa, LTM, PROPEX e CNPq.

## VIABILIDADE DO USO DE NANOFIBRAS DE SÍLICA, OBTIDAS POR FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO, COMO CARGA EM MATRIZ POLIMÉRICA

G. L., Oliveira<sup>1</sup>  
R. S., Teixeira<sup>2</sup>  
R. M. C., Farias<sup>3</sup>  
E. T., Teófilo<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Engenharia de Materiais, Graduando, Universidade Federal Do Cariri (UFCA), Juazeiro do Norte, CE, Brasil. [gabriel\\_lucena12@hotmail.com](mailto:gabriel_lucena12@hotmail.com).

<sup>2</sup>Engenharia de Materiais, Graduando, Universidade Federal Do Cariri (UFCA), Juazeiro do Norte, CE, Brasil. [engradamesteixeira@gmail.com](mailto:engradamesteixeira@gmail.com).

<sup>3</sup>Química, Doutoranda, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande, PB, Brasil. [zyane\\_costa@hotmail.com](mailto:zyane_costa@hotmail.com).

<sup>4</sup>Engenharia de Materiais, Doutora, Universidade Federal Do Cariri (UFCA), Juazeiro do Norte, CE, Brasil. [edvania.teofilo@ufca.edu.br](mailto:edvania.teofilo@ufca.edu.br).

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanofibras; sílica; fiação por sopro em solução; polímero.

### 1. INTRODUÇÃO

As nanofibras de óxidos cerâmicos possuem características físicas e químicas que lhes tornam ótimas candidatas para uma grande gama de aplicações industriais, como catálise, filtração, conversão e armazenamento de energia, sensores, biomateriais e reforços estruturais.<sup>1-3</sup>

Estudos recentes<sup>4</sup> reportam a obtenção de nanofibras cerâmicas pelo método de fiação por sopro em solução (“solution blows pinning” – SBS). Tal método utiliza-se de uma solução polimérica (com precursores cerâmicos), uma matriz de fiação, composta por canais concêntricos e um sistema de gás pressurizado. A solução é bombeada até chegar à ponta do cilindro interno da matriz de fiação. Simultaneamente, o fluxo de gás pressurizado atravessa o bocal externo, pressionando e arrastando a solução, fazendo com que ocorra evaporação do solvente e formação das fibras durante direcionamento ao coletor.<sup>2,5</sup>

A sílica é um dos tipos de cargas mais utilizado em matriz polimérica, podendo conferir características retardantes de chama, melhoria das propriedades mecânicas e de barreira, como também resistência a agentes químicos<sup>6-9</sup>, porém seu uso geralmente se dá na forma de nanopartículas esféricas ou fibras curtas de tamanho micrométrico. Nisto, estudos que reportem a utilização dessa carga na forma de nanofibras podem ser tidos como inovadores e promissores. O presente estudo propõe obter nanofibras de sílica pelo método de fiação por sopro em solução como também investigar sua aplicação como carga em matriz polimérica termoplástica. É sabido que cargas em dimensões nanométricas apresentam elevada área superficial, o que pode promover um maior contato com a matriz e, assim, uma melhoria das propriedades físicas do híbrido obtido.

### 2. METODOLOGIA

A matriz polimérica utilizada no presente estudo foi a Poliamida 6 (PA-6). Como carga utilizou-se nanofibras de sílica, sintetizadas a partir de uma solução precursora contendo poli(cloreto de vinila), tetrahidrofurano, ácido clorídrico e tetraetilortosilicato.

Para síntese das nanofibras, a solução precursora foi submetida ao processo de fiação por sopro em solução utilizando-se ar comprimido. A manta fiada foi tratada termicamente (700°C) e sua morfologia analisada em um microscópio eletrônico de varredura (Shimadzu XDR-6000). Os diâmetros das fibras foram

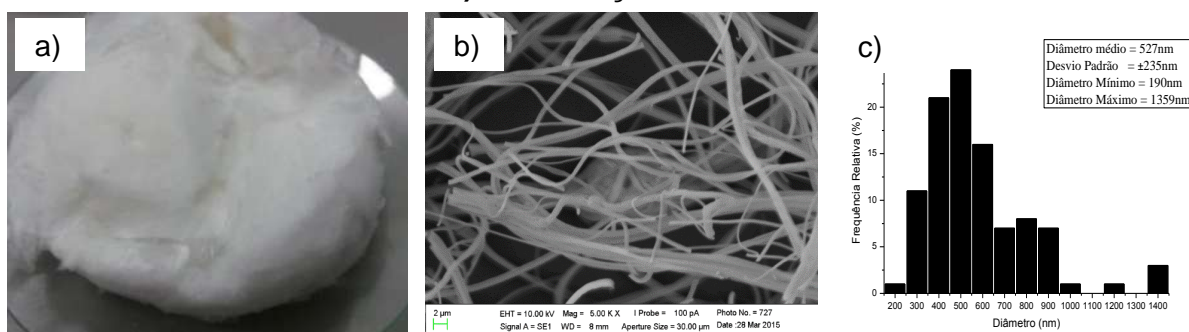
medidos utilizando o *ImageJ*, um software da National Institutes of Health USA.

As nanofibras foram incorporadas em solução filmogênica de PA6 em ácido fórmico (13% m/v), em quantidade que resultasse em híbridos com teores nominais de 1, 3, 5 e 10% em massa de nanofibra. A solução final foi depositada em placa de *petry* para evaporação do solvente e formação dos filmes. Sendo possível, a partir dos filmes, confeccionar corpos de prova (50x10 mm) que foram então submetidos a ensaios de tração em uma máquina universal de ensaio DL (Digital Line) da EMIC com célula de carga de 200kgf e taxa de deslocamento do travessão de 5 mm/min.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADO

Imagens macroscópicas e microscópicas das nanofibras de sílica obtidas pelo método SBS são mostradas na Fig. 1. Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível avaliar a morfologia das fibras como também calcular o diâmetro médio das mesmas. Tal cálculo foi realizado com o auxílio do programa computacional *ImageJ*, constatando-se o valor médio de 527 nm com um desvio padrão de 235nm, tamanho este que está na faixa característica de nanofibras, conforme valores publicados na literatura<sup>10</sup>.

**Figura 1 – Nanofibras de sílica obtidas por SBS: a) aspecto macroscópico; b) MEV com aumento de 5000X c) distribuição de diâmetros**



Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Fig. 1b que, embora se obtenha fibras isoladas, pode ocorrer o agrupamento destas, formando “feixes” de nanofibras, podendo isso ser prejudicial às propriedades mecânicas quando essas fibras forem incorporadas em matriz polimérica, pois, tais feixes podem proporcionar o mesmo efeito da aglomeração de nanocargas esféricas e lamelares, que é a concentração de tensão. Para verificar essa suposição, as nanofibras foram incorporadas em matriz de PA-6 em diferentes teores e as propriedades mecânicas verificadas. Os resultados estão na Tabela 1.

**Tabela 1 – Propriedades mecânicas dos híbridos PA-6/nanofibra de sílica**

HÍBRIDOS	TENSÃO MÁXIMA (MPa)	ALONGAMENTO (%)	MÓDULO DE ELASTICIDADE (MPa)
PA-6 puro	53,3 ± 4,0	126,9 ± 55	306,9 ± 147
PA-6 / 1% de sílica	34,9 ± 4,6	37,5 ± 9,5	204,7 ± 92,6
PA-6 / 3% de sílica	26,9 ± 4,2	23,7 ± 3,4	284,7 ± 173
PA-6 / 5% de sílica	24,5 ± 5,8	22,8 ± 3,6	233,1 ± 138
PA-6 / 10% de sílica	29,0 ± 5,3	20,18 ± 3,0	434,4 ± 340

Analisando as propriedades mecânicas apresentadas na Tabela 1, observa-se que a adição de nanofibras embora tenha diminuído a ductilidade do material, conforme pode ser observado nos dados de alongamento percentual, não trouxe grandes influências ao módulo elástico, com exceção da concentração de 10% (que conferiu maior rigidez às amostras), as demais concentrações não provocaram aumento nos valores de módulo. Indicando que as nanofibras não provocaram efeitos de resistência à deformação da matriz, e isso pode ser um indicativo de falta de interação carga/matriz. Embora se tenha observado diminuição da ductilidade do material, não se observou aumento de resistência mecânica com a adição de nanofibra, reforçando a ideia de que as nanofibras podem estar atuando como concentradores de tensão, possivelmente devido aos “feixes de nanofibras” observados anteriormente, que se constituem numa aglomeração de carga. No entanto, essa suposta concentração de tensão não parece ser significativa com o aumento do teor de nanofibra, considerando os desvios, pois a variação nos valores de tensão máxima não foi significativa para cargas superiores a 3%.

#### 4. CONCLUSÃO

As fibras de sílica produzidas pelo método SBS estiveram dentro dos padrões necessários para que fossem caracterizadas como “nano”. Porém, a adição dessas nanofibras ao polímero não provocou melhoria nas propriedades mecânicas, pois as fibras aglomeradas durante a fiação não puderam ser dispersas na matriz polimérica nas condições estudadas, possibilitando o efeito concentrador de tensão pela carga. Porém, o aumento do teor de carga não afetou significativamente na concentração de tensão.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VELEIRINHO, B.; LOPES-DA-SILVA J. A. Application of electrospun poly(ethylene terephthalate) nanofiber mat to apple juice clarification. **Process Biochemistry**, v. 44, p. 353–356, 2009.
2. OLIVEIRA, J. E., MORAES, E. A., COSTA, R. G. F., AFONSO, A., MATTOSO, L. H. C., ORTS, W. J., MEDEIROS, E. S., Nano and submicrometric fibers of poly(D,L-Lactide) obtained by solution blow spinning: process and solution variables, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, p. 3396-3405, 2011.
3. COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G.F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H.C. Eletrofiação de Polímeros em Solução - Parte I: Fundamentação Teórica. **Polímeros**, v. 22, p. 170-177, 2012.
4. FARIAS, R. M. C.; MENEZES, R. R.; OLIVEIRA, J. E.; MEDEIROS, E. S. Production of submicrometric fibers of mullite by solution blow spinning (SBS), **Materials Letters**, v. 149, p. 47-49, 2015.
5. MEDEIROS, E., S., GLENN, G. M., KLAMCZYNSKI, A. P., ORTS, W. J., MATTOSO, L. H. C., Solution blow spinning: a new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v.113, p. 2322–2330, 2009.
6. ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798–806, 2004.
7. RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; ZHANG, Y. X.; ZHANG, H. M.; FRIEDRICH, K. Improvement of tensile properties of nano-SiO<sub>2</sub>/PP composites in relation to percolation mechanism. **Polymer**, v. 42, p. 3301-3304, 2001.
8. YANG, M.; GAO, Y.; HE, J. P.; LI, H. M. Preparation of polyamide 6/silica nanocomposites from silica surface initiated ring-opening anionic polymerization. **Express Polymer Letters**, v.1, p. 433–442, 2007.
9. CHAE, D. W.; KIM, B. C. Effects of introducing silica particles on the rheological properties and crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate). **J Mater Sci**, v. 42, p.1238–1244, 2007.
10. NAGAMINE, S.; KOSAKA, K.; TOHYAMA, S.; OHSHIMA, M. Silica nanofiber with hierarchical pore structure templated by a polymer blend nanofiber and surfactant micelle. **Materials Research Bulletin**, v. 50, p. 108-112, 2014.



# ESTUDO DA RESPOSTA MECÂNICA DO AÇO AISI 430 APÓS MUDANÇAS NA TAXA E NA TRAJETÓRIA DE DEFORMAÇÃO

L. F. A., GOMES<sup>1</sup>  
E. C. S., CORRÊA<sup>2</sup>  
W., LOPES<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Engenharia de Materiais, Barechel em Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte/MG, Brasil, lufuscaldi@gmail.com

<sup>2</sup>Engenharia Mecânica, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas/Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte/MG, Brasil, elainecarballo@cefetmg.br,

<sup>3</sup> Engenharia Mecânica, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte/MG, Brasil, wellingtonlopes@cefetmg.br,

**PALAVRAS-CHAVE:** aço AISI 430; taxa de deformação; cisalhamento e trajetória de deformação.

## 1. INTRODUÇÃO

Mudanças no modo de deformação e nas condições adotadas para o processamento mecânico de um material influenciam a resposta mecânica apresentada pelos diferentes tipos de materiais metálicos, considerando ainda que essas respostas dependerão ainda do modo intrínseco de como ocorrerá a evolução estrutural e metalúrgica desses materiais<sup>1</sup>.

Considerando esses aspectos, este trabalho apresentará o estudo de duas variáveis importantes quanto à evolução do comportamento mecânico exibido pelo aço inoxidável ferrítico AISI 430 após a imposição de mudanças no modo de deformação plástica (aplicação dos esforços de tração e cisalhamento, de modo isolado e combinado, ou seja, a trajetória de deformação) além da variação da deformação com o tempo, a taxa de deformação.

De modo geral, verifica-se que o aumento de resistência mecânica devido à mudança de taxa de deformação ocorre devido ao acréscimo da quantidade de linhas de discordâncias, assim como pela redução de mecanismos responsáveis pela recuperação dinâmica<sup>1</sup>.

A taxa de deformação tem uma forte influência na evolução da microestrutura de um metal e conseqüentemente, no comportamento mecânico assumido por esse material<sup>2</sup>. A variação da taxa de deformação modifica gradualmente a resistência mecânica dos materiais. A dependência dessa taxa de deformação pode se comparada com a influência da temperatura ao qual o material é submetido. Neste caso, em baixas temperaturas, o material exibirá baixa sensibilidade da tensão à mudança da taxa de deformação se comparado a temperaturas elevadas, condição essa última em que a tensão pode ser até três vezes maior<sup>3</sup>.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Material

Esse trabalho foi realizado com uso de chapas de aço inoxidável AISI 430 estabilizado ao nióbio, recozidas, com 1mm de espessura. A composição química deste aço é de 16%Cr, 0,02 %C, 0,02 %N, 0,39% Nb, 0,19% Mn, 0,30% Si, 0,002%



S, 0,03% P e 0,005% Al (% em peso). A sua dureza neste estado foi de  $164,4 \pm 3$  HV.

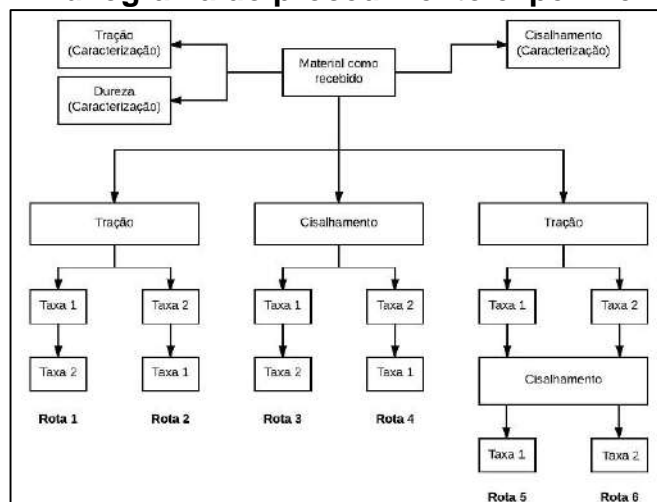
## 2.2 Ensaios Mecânicos

Foram realizados ensaios de tração e cisalhamento. Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios Instron 5982 com sistema de aquisição de dados *Blue Hill3* e extensômetro mecânico (tipo agulhas) com abertura máxima de 25mm. Os Ensaios de cisalhamento foram realizados em uma máquina universal de ensaios Instron 5582 com sistema de aquisição de dados *Blue Hill2* e extensômetro mecânico (tipo agulhas) com abertura máxima de 25mm a partir da adaptação de um dispositivo mecânico construído para a realização do ensaio de cisalhamento. Cite aqui também os critérios adotados para a correção da curva de tensão-deformação cisalhante em tensão-deformação efetiva.

## 2.3 Rotas de processamento

Para avaliar os efeitos da mudança da taxa de deformação e os efeitos da mudança da trajetória de deformação, adotou-se seis rotas de trabalho, apresentadas na figura 1.

**Figura 1 – Fluxograma do procedimento experimental**



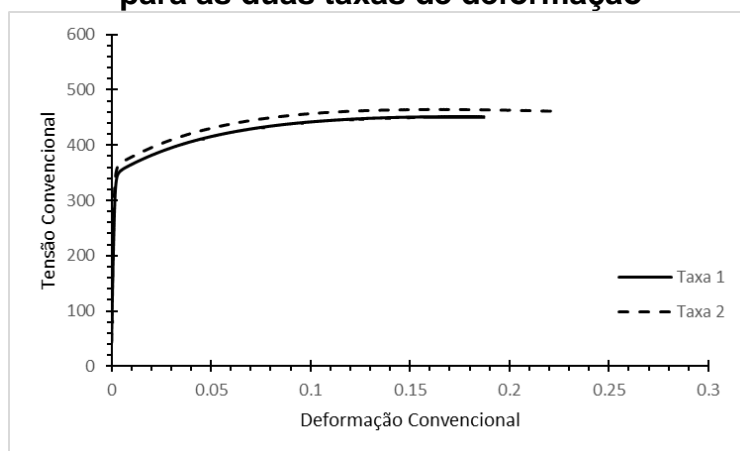
Fonte: Autor (2018)

Como apresentado na figura 1, nas rotas de 1 a 4 mudou-se somente as taxas de deformação, taxa 1 ( $0,0001s^{-1}$ ) e taxa 2 ( $0,005s^{-1}$ ), sendo utilizado para as rotas 1 e 2 o esforço de tração uniaxial, enquanto nas rotas 3 e 4 o esforço de cisalhamento. Para avaliar a mudança da trajetória de deformação, executou-se a rota de processamento tração/cisalhamento na mesma taxa, sendo que o material foi tracionado de 50% do alongamento uniforme para depois ser cisalhado.

## 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

Nas Figura 2 e 3 e na Tabela 1 são apresentados os resultados da caracterização mecânica do aço AISI 430 após os ensaios de tração e de cisalhamento para os dois valores de taxa de deformação usados neste trabalho.

**Figura 2 – Gráfico tensão convencional x deformação convencional em tração para as duas taxas de deformação**



Fonte: Autor (2018)

**Tabela 1 - Valores de K, LE e LRT em função da taxa de deformação**

TAXA DE DEFORMAÇÃO	LIMITE DE ESCOAMENTO, EM CISALHAMENTO, K (MPa)	LIMITE DE ESCOAMENTO, LE (MPa)	LIMITE DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO, LRT (MPa)	ALONGAMENTO UNIFORME (%)
1	85±5	350±8	451,84±12	17,83
2	105±5	365±6	464,88±11	16,00

Fonte: Autor

Veriifca-se tanto pelos resultados em tração quanto em cisalhamento o acréscimo da resistência mecânica com o aumento da taxa de deformação, sendo isso indicado pelos parâmetros de tensão limite de escoamento e de resistência à tração. Nota-se também a redução da ductilidade do material com essa mesma mudança da taxa de deformação aplicada ao aço AISI 430.

#### 4. REFERÊNCIAS

- 4.1.: ARTHUSO, E. C. M., **Influência da taxa de deformação e da temperatura na ductilidade a quente do aço inoxidável duplex UNS S32304**. 2013. Dissertação de mestrado – Engenharia Metalurgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- 4.2.: SANTOS, T. D., ROSA, P. A. R., MAGHOUS, S., ROSSI, R., **A simplified approach to high strain rate effects in cold deformation of polycrystalline FCC metals: Constitutive formulation and model calibration**. International Journal of Plasticity (2016), doi: 10.1016/j.ijplas.2016.02.003.
- 4.3.: FICHERA, Claudio. **High Strain-Rate and Temperature Behaviour of Metals: Advanced Testing and Modelling**. 2015. Tese de Doutorado. Politecnico di Torino, 200p.

# ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DE FOTOCATALISADORES NANOPARTICULADOS A BASE DE $\text{TiO}_2$ NA DECOMPOSIÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS

C.A., D'Arts<sup>1</sup>  
G.O., Siqueira<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduanda em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Itajubá, Itabira, Minas Gerais, Brasil. Carol.darts@hotmail.com

<sup>2</sup> Bacharel em Química, mestre e doutor, Universidade Federal de Itajubá, Itabira, Minas Gerais, Brasil. Guilhermeolisi@unifei.edu.br

**PALAVRAS-CHAVE:** adsorção; difração de raios X; fotocatalise; semicondutores.

## 1. INTRODUÇÃO

O projeto de pesquisa propõe estudar os processos fotocatalíticos de decomposição de substâncias orgânicas com a utilização de semicondutores nanoparticulados a base de óxido de titânio e desenvolver um modelo matemático para descrever a cinética do processo em meio aquoso. O processo de adsorção deve ocorrer variando os seus parâmetros e condições, como a concentração de catalisador.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 $\text{TiO}_2$ sintetizado

Foram realizados testes fotocatalíticos com óxido de titânio sintetizados em diferentes temperaturas, à 500°C, 700°C e 900°C.

Para a realização dos testes de adsorção foram preparadas soluções contendo 5mL de azul de metileno (AM) de concentrações variadas com diferentes massas de óxido de titânio. As soluções foram deixadas dentro de um reator previamente construído, no escuro, à temperatura ambiente e sob agitação magnética. Depois de 30 min, foram retiradas alíquotas que, após serem diluídas em balão volumétrico, foram centrifugadas a 3800 rpm por 10 min. Após a centrifugação, uma alíquota do sobrenadante da solução foi retirada e levada ao aparelho UV-vis spectrometer (da PG instruments) para análise e obtenção do espectro de absorção.

### 2.2 $\text{TiO}_2$ P25

Os testes realizados com  $\text{TiO}_2$  P25 foram divididos em dois: variando a concentração de catalisador e variando a concentração de azul de metileno.

Nos testes em que a concentração de azul de metileno variaram, foram preparadas soluções contendo 30mL de AM e 0,18g de  $\text{TiO}_2$ . Para os testes em que se variou a concentração de catalisador, foram preparadas soluções de 30mL de AM 150ppm.

Em ambos os testes, as soluções foram mantidas dentro do reator com

controle de temperatura e sob agitação magnética. Após 1h no escuro, para que o equilíbrio fosse atingido, foram coletadas alíquotas em tempos regulares. Essas alíquotas foram diluídas, centrifugadas e posteriormente levadas ao UV-vis para análise.

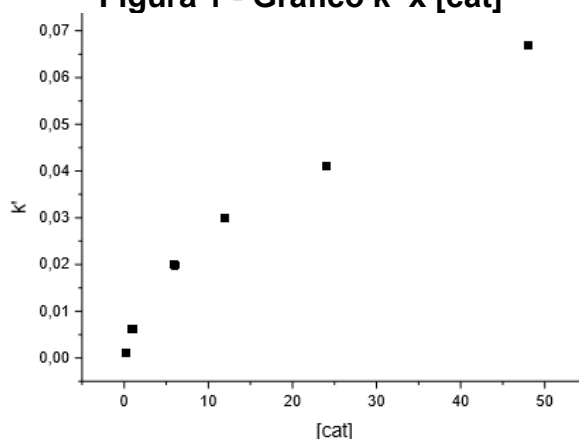
### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

**Tabela 1 - Valores de K, dSítio, Abet, Ssítio, k' e k[h+] de TiO<sub>2</sub> obtidos nos testes**

	500°C	700°C	900°C	Comercial	Literatura
Fase pred.	Anatásio	Rutilo	Rutilo	Anatásio	80% anatásio
K	6000	40000	30000	6250	12000
dSítio	1,80 E-05	4,00 E-06	5,00 E-06	1,10 E-05	7,00 E-06
Abet	13	2,5	1,5	50,5	50,0
Ssítio	1,40 E-06	1,70 E-06	3,20 E-09	2,20 E-07	1,39 E-07
k'	0,024	0,016	0,006	-	0,0928
k[h+]	0,01	0,005	0,002	-	0,1839

Pode-se dizer que o P25 é um material com propriedades superiores aos dos materiais sintetizados em laboratório. O valor da velocidade k' é muito maior, comprovando a característica do material catalisador. O valor de dSítio obtido é próximo ao da literatura, assim como o de K, considerando o erro dos cálculos. O material apresenta valores altos de Abet, influenciando diretamente no k[h+] que está relacionado a transição eletrônica. O material com fase cristalina predominante Anatásio já é conhecido por ser melhor do que Rutilo. A amostra utilizada além de ser predominante Anatásio, tem a mistura de Rutilo que otimiza o processo eletrônico.

**Figura 1 - Gráfico k' x [cat]**



Fonte: autoria própria (2017)

Após os testes de fotocatalise foi plotado o gráfico obtido de  $k'$ . Verifica-se que  $k'$  tem influência direta pela concentração de catalisador devido a adsorção.

#### 4. CONCLUSÃO

A partir do método desenvolvido foi possível criar a metodologia para obter os parâmetros da isoterma de adsorção. A fase cristalina do material e a área superficial são determinantes para que o material seja o melhor catalisador, sendo melhor o material comercial.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5.1 HOUAS, A. et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 21, p. 145-157, 2001.

5.2 NASCIMENTO, R. F. do. et al. ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2014.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à Unifei, à FAPEMIG pela bolsa concedida e ao laboratório de difração de raios x do Departamento de Química da UFMG.



## **AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA SOLUÇÃO NANOCOMPÓSICA DE POLIANACRYLONITRILE / LIGNIN PARA A PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE CARBONO PELA SOLUÇÃO**

MCFM, Ferro Martins<sup>1</sup>

LHC Mattoso<sup>2</sup>

JMM, Marconcini<sup>3</sup>

LAC, Camargo<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduação, Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, São Paulo, Brasil,  
[monicacristinaferro@gmail.com](mailto:monicacristinaferro@gmail.com)

<sup>2</sup> Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA), Embrapa  
Instrumentação, São Carlos, São Paulo, Brasil.

<sup>3</sup> Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA), Embrapa  
Instrumentação, São Carlos, São Paulo, Brasil.

<sup>4</sup> Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA), Embrapa  
Instrumentação, São Carlos, São Paulo, Brasil.

**Palavras-chave:** Nanofibras de carbono; nanocompósito de poliacrilonitrila/lignina e comportamento reológico.

### **1. INTRODUÇÃO**

As nanofibras de carbono são materiais altamente resistentes, que possuem extensa área de contato, alta porosidade e boas propriedades térmicas. Devido a estas características, estas fibras são amplamente utilizadas em indústrias aeronáuticas e aeroespaciais, automotivas e de artigos esportivos. Métodos como solução de fiação por sopro (SBS) e eletrofiação podem ser usados para a produção dessas nanofibras. O SBS é um método novo, simples, de baixo custo e eficaz para a produção de micro e nanofibras a partir de soluções poliméricas. Nanofibras de carbono podem ser produzidas a partir de poliacrilonitrila (PAN), rayon, alcatrão e outros polímeros de petróleo, bem como a partir de matérias-primas renováveis como a lignina. Diversos estudos foram conduzidos para a produção de fibras de carbono a partir de polímeros derivados de petróleo, mas até onde sabemos, existem poucos relatos sobre esta produção de SBS e tão pouco sobre a produção dessas nanofibras a partir da lignina pela SBS. Neste trabalho serão estudados parâmetros de produção de nanofibras de carbono a partir do método SBS utilizando PAN e lignina comercial da indústria de celulose e papel. Para a produção dessas nanofibras é necessário o estudo reológico das soluções dos polímeros precursores e do nanocompósito PAN / Lignina.

## 2. METODOLOGIA

As soluções foram preparadas com uma variação de concentração de 3 a 12% no caso da solução PAN, de 5 para 24. % em relação à solução de lignina e de 3 a 13% em relação à solução de polímero PAN / Lignina em DMF. A solução de PAN foi agitada durante 2 horas, enquanto as que continham lenhina foram deixadas sob agitação durante 24 horas. O perfil reológico destas soluções foi estudado em um reômetro rotacional de Anton Paar Physica com geometria de cilindros concêntricos (23,8 e 27,6 mm de diâmetro e 40 mm de altura). A medição da viscosidade foi realizada por dois testes lineares sucessivos com taxa de cisalhamento entre 1 s<sup>-1</sup> a 10 s<sup>-1</sup> e 10 s<sup>-1</sup> a 100 s<sup>-1</sup> com tempo de medição de um segundo por ponto.

## 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A partir do estudo reológico da solução de PAN em DMF, foi possível observar que apresenta o regime diluído, entre 1 a 5%, o semi-diluído entre 6 a 9% e o viscoso entre 10 a 12%. Portanto, para esta solução, o melhor intervalo de concentração para a produção de nanofibras por SBS é o regime semi-diluído, entre 6 a 9%, onde a formação de nanofibras é possível. No caso da solução de lignina, como esta solução tem uma viscosidade muito menor em comparação com a solução PAN, o regime diluído ficou entre as concentrações de 5 a 16%, o semi-diluído entre 17 e 20% e o viscoso entre 21 e 24 %, confirmando a menor influência da lignina na viscosidade da solução em DMF. Portanto, em relação ao nanocompósito PAN / Lignina 50:50, o melhor regime de fiação semi-diluído foi entre a solução semi-diluída dos polímeros precursores, como esperado, entre 7 a 10%.

## 4. CONCLUSÃO

A partir deste estudo é possível encontrar as melhores concentrações de solução para a produção de nanofibras de carbono pela SBS, um material de alto valor agregado, de grande interesse na indústria por suas propriedades como alta resistência, e com menor custo de produção. com a introdução da lignina em sua composição, um abundante resíduo da indústria de celulose e papel, além de usinas de açúcar e álcool, entre muitas outras.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Kaifei Jia, Xupin Zhuang, Bowen Cheng, Shaojun Shi, Zhiqiang Shi, Bo Zhang; Solution blown aligned carbon nanofiber yarn as supercapacitor electrode, 3 September 2013, Springer Science+Business Media New York 2013;
2. Eliton S. Medeiros, Gregory M. Glenn, Artur P. Klamczynski, William J. Orts, Luiz H. C. Mattoso; Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions, 11 December 2008, Wiley InterScience ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com));
3. Delne Domingos da Silva Parize, Milene Mitsuyuki Foschini, Juliano Elvis de Oliveira, Artur P. Klamczynski, Gregory Melvin Glenn, José Manoel Marconcini, Luiz Henrique Capparelli Mattoso; Solution blow spinning: parameters optimization and effects on the properties of nanofibers from poly(lactic acid)/dimethyl carbonate solutions, 14 October 2015, Springer Science+Business Media New York 2016;
4. Xupin Zhuang, Kaifei Jia, Bowen Cheng, Ketian Guan, Weimin Kang, Yuanlin Ren; Preparation of Polyacrylonitrile Nanofibers by Solution Blowing Process, Journal of Engineered Fibers and Fabrics Volume 8, Issue 1 – 2013;
5. Azam Oroumei, Bronwyn Fox and Minoo Naebe; Thermal and Rheological Characteristics of Biobased Carbon Fiber Precursor Derived from Low Molecular Weight Organosolv Lignin, ACS Sustainable Chemistry & Engineering.

## 6. AGRADECIMENTO

Essa pesquisa se tornou viável graças à colaboração da Embrapa Instrumentação com o fomento de materiais e do espaço físico para pesquisa e o desenvolvimento tecnológico.

# SÍNTESE DE GRAFENO CVD (*CHEMICAL VAPOR DEPOSITION*) E TÉCNICAS DE TRANSFERÊNCIAS PARA SUBSTRATO DE DIÓXIDO DE SILÍCIO (SiO<sub>2</sub>)

R.R. Leite<sup>1</sup>  
T.H.R. da Cunha<sup>2</sup>  
A.S. Ferlauto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Engenharia Metalúrgica, Graduando, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. Email: [ramon.rleite@hotmail.com](mailto:ramon.rleite@hotmail.com)

<sup>2</sup> Física, Pós-doutor, Centro de Tecnologia de Nanomateriais (CTNANO), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. Email: [thiagocunha@ctnanotubos.com.br](mailto:thiagocunha@ctnanotubos.com.br)

<sup>3</sup> Física, Pós-doutor, Universidade Federal do ABC (UFABC), Santo André, São Paulo, Brasil. Email: [aferylauto@gmail.com](mailto:aferylauto@gmail.com)

**PALAVRAS-CHAVE:** grafeno; CVD; transferência; Raman; nanomateriais.

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais bidimensionais (2D) atraíram muita atenção devido às suas propriedades excepcionais e ao grande potencial em várias aplicações. Dentre esses materiais, situa-se o grafeno, um alótropo do carbono, organizado de tal forma que cada átomo de carbono está ligado a outros três átomos desse mesmo elemento por hibridização sp<sup>2</sup> em arranjos hexagonais.

A síntese controlável de materiais 2D com alta qualidade e alta eficiência é essencial para as aplicações de dispositivos em larga escala. Por algum tempo, problemas vinculados à escala, reprodutibilidade e uniformidade das técnicas destinadas à produção de grafeno e posterior transferência para substratos alvos limitaram seu emprego na indústria.

Uma das principais técnicas, estando entre os mais vantajosos, é o método de deposição química na fase vapor (CVD), que baseia-se na condensação do carbono oriundo da pirólise de um gás hidrocarboneto sobre a superfície de um metal catalítico em altas temperaturas (~1000°C). Nesse sentido, esse trabalho busca discutir sobre a qualidade da síntese do grafeno obtido via CVD em folhas de cobre (Alfa Aesar®, pureza 99,8% e espessura 25µm), bem como de seus processos de transferências para substrato alvo por meio de dois métodos: pela dissolução química pelo uso de uma solução de persulfato de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e pelo método eletrolítico.

## 2. METODOLOGIA

**Síntese de grafeno CVD em Cu: Etapa 1 – Annealing:** H<sub>2</sub>(sccm): 15; Pressão (Torr): 0,1; Tempo (min): 60; T(°C): 1000. **Etapa 2 – Crescimento:** CH<sub>4</sub>(sccm): 60; H<sub>2</sub>(sccm): 15; Pressão (Torr): 0,1; Tempo (min): 10; T(°C): 1000. **Etapa 3 – Resfriamento:** Ar (sccm): 100; Pressão (Torr): 0,1; T(°C): até temperatura ambiente.

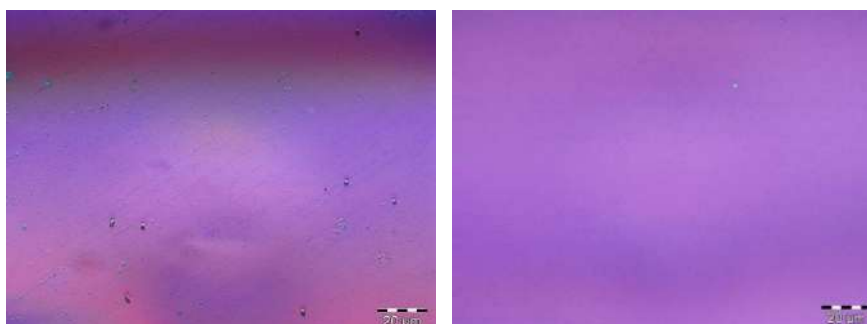
**Transferência de grafeno: 1)** *Spin coating* do filme de grafeno; **2)** Separação da película formada por poli(metacrilato de metila) (PMMA) e grafeno por dois métodos: **2.1)** solução (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> por 24 h; **2.2)** pelo método eletrolítico (**eletrólito:** solução NaOH 0,01 mol.L<sup>-1</sup>; **cátodo:** sistema constituído por Grafeno + PMMA + cobre; **ânodo:** eletrodo de platina, **tempo(s):** 90; **tensão (V):** 15); **3)** Pesca/Lavagem

da película PMMA/grafeno em água deionizada; **4)** Transferência da película PMMA/grafeno para SiO<sub>2</sub> e tratamento térmico a 130°C por 15 min.; **5)** Remoção do polímero PMMA em acetona; **6)** Remoção da acetona pelo álcool isopropílico.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

Para transferir o grafeno sintetizado foram adotados conforme já dito anteriormente dois métodos: o primeiro utiliza como técnica a dissolução química pelo uso de uma solução de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, do qual o grafeno é suportado por um filme polimérico enquanto o metal é removido por ação da solução oxidante, isto é, pelo *etching* do metal durante muitas horas o que pode induzir defeitos e/ou dopagem excessiva. O segundo método é baseado na eletrólise induzida de bolhas de hidrogênio onde o cobre é usado como o cátodo e o grafeno é separado facilmente por bolhas de hidrogênio resultante da eletrólise da água. Assim, foi investigado e buscou-se estabelecer um comparativo entre tais metodologias.

**Figura 1 – Microscopia óptica com aumento de 100x de grafeno CVD transferido pelo método de dissolução química (à esquerda) e pelo método eletrolítico (à direita)**



Conforme visto nas imagens acima obtidas por microscopia óptica percebe-se que a transferência de grafeno pelo método eletrolítico é mais adequada do que se comparado ao processo baseado no *etching* do cobre pela solução de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, tendo em vista a maior continuidade da monocamada de grafeno, já que na microscopia óptica, em função do contraste, a região rosácea evidencia o substrato de SiO<sub>2</sub> e a roxa o filme de grafeno, ou seja, obtemos para a eletrólise uma maior região preenchida pela monocamada de grafeno no substrato alvo.

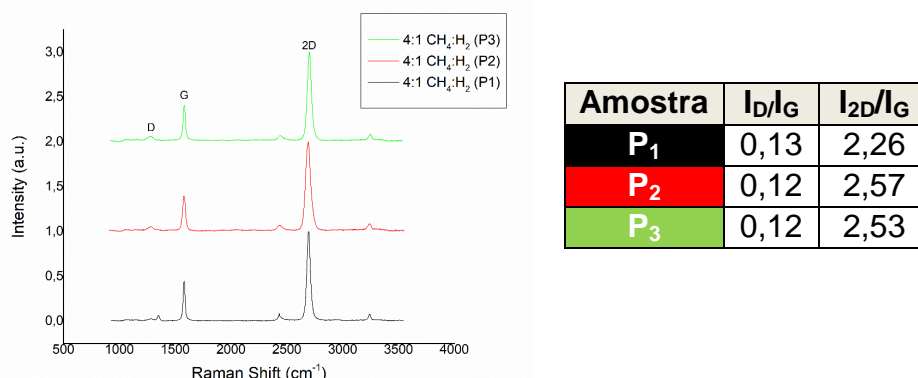
Algo interessante de se notar é que no processo envolvendo dissolução química pelo método APS (*ammonium persulfate solution*) existem em algumas regiões da amostra pequenos pontos azuis claros demonstrando que no processo via úmida por dissolução química a solução oxidante não foi capaz de corroer todo o cobre, deixando resquício de metal e/ou do seu íon o que afeta na qualidade final do produto transferida.

Pelo Espectro Raman da figura 2 e da sua interpretação, uma vez que o pico D está associado aos defeitos do filme de grafeno e para três porções distintas da amostra analisada observamos a sua pequena intensidade isto sugere que o grafeno sofreu poucos danos físicos e/ou contaminação durante o processo de transferência e durante a remoção do PMMA, levando assim a um grafeno transferido relativamente uniforme e de alta qualidade. Valores pequenos para a razão I<sub>D</sub> / I<sub>G</sub> indica a maior qualidade do filme de grafeno, deste modo para os três



pontos analisados obtemos para  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$  respectivamente: 0,13; 0,12 e 0,12, o que corrobora com o exposto. A amostra analisada apresentou  $I_{2D}/I_G$  maior que 2 o que é desejado para grafeno monocamada, indicando ainda um baixo nível de doping do grafeno. O pico 2D típico para grafeno de camada única é estreito e possui uma largura a meia altura (FWHM) entre 28 e 35  $\text{cm}^{-1}$ , encontramos para a amostra analisada FWHM  $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ , evidenciando tratar de fato de uma monocamada.

**Figura 2 – Espectro Raman de Grafeno CVD transferido para o  $\text{SiO}_2$**



#### 4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados alcançados pode-se dizer pela análise do Espectro Raman obtido que o grafeno sintetizado pela deposição química na fase vapor (*CVD, chemical vapor deposition*) e transferido para o substrato alvo é em grande parte monocamada e de boa qualidade dado a existência de poucos defeitos.

Na transferência de grafeno para o  $\text{SiO}_2$ , conseguiu-se uma grande evolução, dado que os métodos úmidos convencionais que utilizam uma solução oxidante introduzem dopagem excessiva, requerem ciclos de tratamentos prolongados por várias horas, além de gerarem grandes volumes de resíduos químicos e, portanto, não contribuem para adoção de práticas cada vez mais engajadas com causas ambientais. Ao adotar em contrapartida a eletrólise conseguimos obter excelentes resultados, ou seja, de um grafeno mais limpo e com uma maior reprodutibilidade dos resultados. Além disso, o processo via eletrólise é realizado em algumas dezenas de segundos e há possibilidade da reutilização da folha de Cu em múltiplos ciclos de crescimento.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

<sup>1</sup>LAROSA, César J. Lockhart de et al. Frame assisted  $\text{H}_2\text{O}$  electrolysis induced  $\text{H}_2$  bubbling transfer of large area graphene grown by chemical vapor deposition on Cu. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 102, n. 2, 2013.

<sup>2</sup>SUN, Jie et al. Electrochemical Bubbling Transfer of Graphene Using a Polymer Support with Encapsulated Air Gap as Permeation Stopping Layer. **Journal Of Nanomaterials**, [s.l.], v. 6, p. 1-7, 2016.

#### 6. AGRADECIMENTOS

CNPq, CTNANO e ao Laboratório de Nanomateriais de carbono (DF ICex – UFMG).

## EFEITO DO COBRE EM VIDROS BIOATIVOS

N. B. Lucci<sup>1</sup>, M. T. Souza<sup>2</sup>, E. D. Zanotto<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Engenharia de Materiais, graduanda, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. nicoli\_lucci@hotmail.com.

<sup>2</sup>Engenharia de Materiais, pós doutoranda, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. marina.trevelin@gmail.com.

<sup>3</sup>Engenharia de Materiais, professor doutor, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, São Paulo, Brasil. dedz@ufscar.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biovidros; cobre; biomateriais.

### 1. INTRODUÇÃO

Os biomateriais são parte fundamental da medicina do século XXI, sendo considerados materiais de alta tecnologia. Atualmente, novos dispositivos têm sido desenhados, não somente para serem aceitos no organismo, mas também para auxiliá-lo na regeneração de diversos tipos de tecidos<sup>[1]</sup>. Nesse grupo de novos materiais podemos destacar os vidros bioativos, que podem ser aplicados em diversas partes do corpo humano, tanto para regeneração de tecidos ósseos, quanto tecidos moles<sup>[1]</sup>.

O primeiro biovidro desenvolvido foi o Bioglass<sup>®</sup> 45S5, por Larry Hench no final da década de 60<sup>[2]</sup>. Desde o seu invento, as mais diversas aplicações e variações deste material vêm sendo investigadas. Os vidros bioativos possuem como propriedades principais a osteocondução e a osteoindução<sup>[3]</sup>. Primeiramente, os biovidros foram utilizados como enxertos ortopédicos e odontológicos para regeneração óssea. Com os avanços nos estudos, viu-se que estes materiais também poderiam auxiliar na regeneração de tecido mole, como pele, tecido conjuntivo, principalmente os vidros classificados como Classe A em bioatividade, isto é, um material que possui uma rápida interação com os tecidos do corpo humano, proporcionando uma dissolução e concentração ideal de íons como Si, Ca, Na e P, como é o caso do 45S5, e também de uma formulação recém-desenvolvida por pesquisadores no LaMaV/DEMa-UFSCar, o F18<sup>[4]</sup>.

Para que haja boa interação entre o biovidro e os tecidos do corpo (principalmente os tecidos duros), é necessária a formação de uma camada de hidroxycarbonato apatita (HCA), que é dependente da taxa de dissolução dos íons provenientes dos vidros bioativos para o meio onde o material está inserido<sup>[2]</sup>. Desse modo, o controle e a caracterização das suas propriedades físicas e químicas são de extrema importância.

Buscando entender e melhorar as propriedades angiogênicas e de osteoindução dos biovidros, alguns dopantes podem ser testados, como é o caso do cobre. A presença de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , a princípio, não parece danificar a reatividade e a consequente degradação desses biovidros<sup>[5]</sup>. Segundo Rath et al., a osteoindução também é favorecida com a presença de  $\text{CuO}$ , já que os íons de  $\text{Cu}^{2+}$  tornam o ambiente mais favorável a formação de um novo osso, tendo em vista que o tecido ósseo é composto de HCA juntamente com diversos microelementos, apresentando uma complexa composição química<sup>[5]</sup>.

Entretanto, até o momento não foi possível aferir de forma quantitativa os efeitos físico químicos de adições graduais de cobre aos vidros bioativos. Desse modo, este projeto consiste em analisar como a adição de cobre afeta a degradação

e estabilidade térmica dos vidros bioativos, de forma a prever sua influência na bioatividade dos biovidros 45S5 e do F18.

## 2. METODOLOGIA

Os vidros bioativos 45S5 e F18 foram gradualmente dopados com CuO, em quantidades de 0,25%, 0,5%, 0,75% e 1,0% em peso em detrimento do CaO. Em seguida, estes vidros foram submetidos à caracterização por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), com aquecimento de 10°C/min até 1250°C, a fim de se aferir dados sobre a transição vítrea ( $T_g$ ) e ocorrência de picos de cristalização; Foram realizadas análises de bioatividade em solução “*Simulated Body Fluid*” (SBF), que simula a porção iônica do plasma sanguíneo, por períodos experimentais de 8, 12 e 16 horas, de tal forma que pode-se avaliar a dissolução dos íons por meio de medidas de pH (estes ensaios foram realizados seguindo-se as orientações da norma ISO 23317:14). A presença de camada de HCA foi analisada por ensaios de Espectroscopia por Refletância Difusa (FTIR). Análises de degradação foram realizadas adaptando-se a norma ISO 10993:14, onde ensaios de perda de massa foram realizados após os tempos de 1, 3, 5, 7 e 14 dias para amostras na forma de pastilhas com 2 mm de espessura e 12 mm de diâmetro.

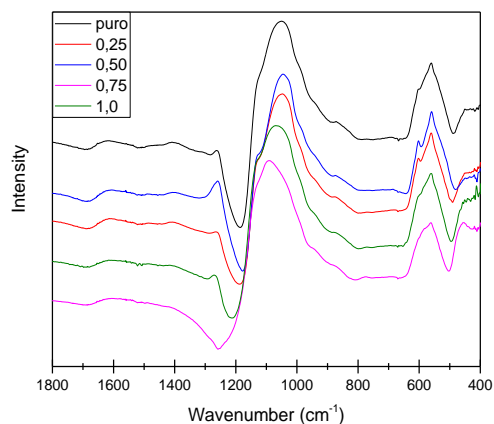
## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através dos dados obtidos pelo DSC, observou-se que, devido à presença de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , a  $T_g$  diminuiu levemente para ambos os biovidros 45S5 e F18 em todas as concentrações. Comparando as temperaturas para as maiores concentrações (1% de CuO) com as dos biovidros puros, o biovidro 45S5 apresentou variação de aproximadamente 15°C e para o biovidro F18, essa variação foi de 23°C. Para a temperatura de cristalização ( $T_c$ ), observou-se também uma diminuição em ambos os vidros bioativos proporcional a adição de CuO.

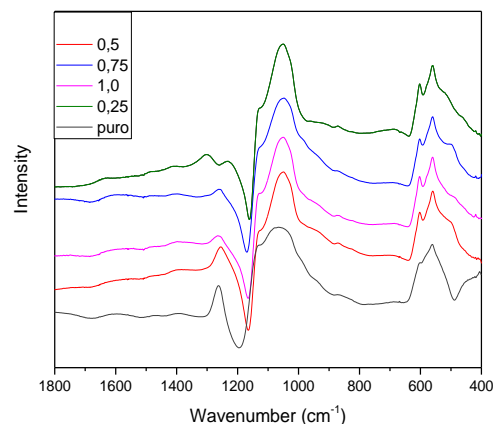
Os espectros obtidos após as análises em FTIR (Figuras 1 e 2) mostraram que a adição de  $\text{Cu}^{2+}$ , nas distintas concentrações, não interferiu significativamente na bioatividade de ambos os vidros bioativos analisados. Em todas as amostras observou-se a formação da camada de HCA, com o gradual aumento do pH da solução com o tempo de imersão na solução de SBF. Este aumento de pH é um fenômeno vastamente demonstrado na literatura devido a lixiviação dos íons presentes no vidro para a solução [1].

Os testes de degradação mostraram que todas as amostras apresentaram uma gradual perda de massa com o tempo de imersão. Ao final do período experimental verificou-se que o vidro 45S5 sem cobre perdeu aproximadamente 62% de massa, já o vidro F18 sem cobre apresentou uma perda de 54,5%. Quando dopados em máxima concentração de CuO, essa perda foi de 74% para o 45S5-Cu1% e de 66,5% para o vidro F18-Cu1%. Observa-se então que o dopante não danificou significativamente a capacidade de degradação do material na forma monolítica.

**Figura 1: Espectro gerado por FTIR que permite a constatação de camada de HCA no 45S5**



**Figura 2: Espectro gerado por FTIR que permite a constatação de camada de HCA no F18**



#### 4. CONCLUSÃO

Observamos que a adição de pequenas quantidades de CuO não alterou significativamente as propriedades físico-químicas de ambos biovidros analisados. As altas bioatividades, tanto do vidro 45S5 quanto do F18, foram mantidas, já que observou-se a formação de camada de HCA e um aumento de pH após os ensaios com SBF para todas as concentrações de cobre e em todos os tempos analisados. As medidas de degradação após os ensaios em SBF também permitiram inferir que a adição de cobre não alterou a reatividade dos biovidros, e suas taxas de perda de massa foram mantidas. Estes ensaios inferem um bom prognóstico em relação aos próximos passos para a caracterização *in vitro* e *in vivo* destes materiais buscando analisar o aumento do seu potencial angiogênico.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. R. Jones, "Review of bioactive glass: from Hench to hybrids.," *Acta Biomater.*, vol. 9, no. 1, pp. 4457–86, Jan. 2013.
- [2] J. K. West and L. L. Hench, "Biological Application of Bioactive Glasses," *Life Chem. Reports*, vol. 13, pp. 187–241, 1996.
- [3]. Gerhardt LC, Widdows KL, Erol MM, Burch CW, Sanz-Herrera JA, et al. (2011) The pro-angiogenic properties of multi-functional bioactive glass composite scaffolds. *Biomaterials* 32: 4096–4108. [PubMed].
- [4] M. T. Souza, A. C. M. Rennó, O. Peitl, and E. D. Zanotto, "New highly bioactive crystallization-resistant glass for tissue engineering applications," *Transl. Mater. Res.*, vol. 4, no. 1, p. 14002, Mar. 2017.
- [5] S. N. Rath et al., "Bioactive Copper-Doped Glass Scaffolds Can Stimulate Endothelial Cells in Co-Culture in Combination with Mesenchymal Stem Cells".

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, processos: 2013/07793-6 (CEPID), 2017/21037-0 (Iniciação Científica).

## CRITÉRIOS PARA A PRODUÇÃO DE LUBRIFICANTE SÓLIDO NA FORMA GRANULADA

Keli Vanessa Salvador Damin<sup>1</sup>

Francisco Cavilha Neto<sup>2</sup>

Tatiana Bendo<sup>3</sup>

Cristiano Binder<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Engenheira de Materiais, mestra, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina e Brasil. keliivsd@gmail.com

<sup>2</sup> Engenheiro de Materiais, graduado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina e Brasil. franciscocavilha@gmail.com

<sup>3</sup> Física, doutora, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina e Brasil. tatiana.bendo@labmat.ufsc.br

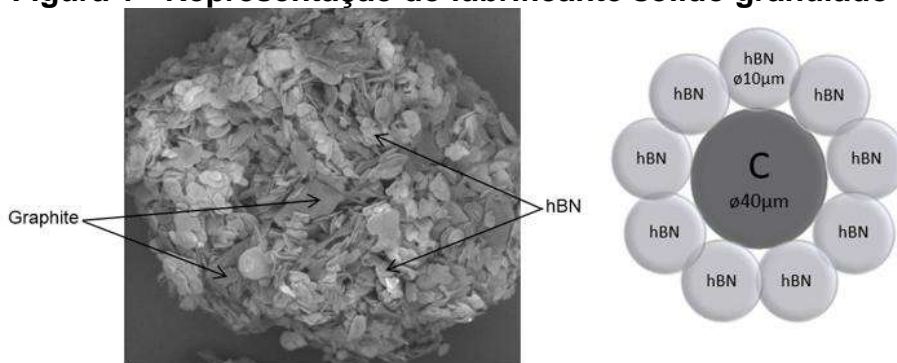
<sup>4</sup> Engenheiro Químico, doutor, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina e Brasil. cristiano.binder@labmat.ufsc.br

**PALAVRAS-CHAVE:** granulado; grafite; lubrificante sólido; nitreto de boro hexagonal.

### 1. INTRODUÇÃO

A introdução de lubrificante sólido na forma granulada no processo de metalurgia do pó já foi estudada [1-2]. Nesse trabalho em específico, o processo de granulação consiste em cobrir as partículas de grafite, que são maiores (40  $\mu\text{m}$ ), com partículas menores de nitreto de boro hexagonal (hBN) (10  $\mu\text{m}$ ) (Figura 1). Este processo é realizado com o auxílio do polímero Acetato de Polivinilo (PVA) e tem como intuito criar uma barreira física entre a matriz e o grafite.

**Figura 1 - Representação do lubrificante sólido granulado**



Fonte: Hammes (2013)

Essa barreira física é muito importante, pois impede o contato da grafite com a matriz, o que impede a formação de carbonetos (difusão de carbono) favorecendo seu desempenho como lubrificante. Além disso, a granulação reduz a necessidade do uso de elementos estabilizadores da fase  $\gamma$ -Fe. Embora alguns trabalhos já tenham sido publicados nessa área [1-2], não foi realizado até então nenhum estudo que avaliasse os melhores parâmetros para a produção do granulado. Devido ao processo de granulação ser muito oneroso, demandar tempo e ter um rendimento em torno de somente 10%, o estudo dos parâmetros de granulação se torna importante de modo a agilizar o processo e aumentar o rendimento. O objetivo deste trabalho foi avaliar os parâmetros tempo e grau de vibração em relação às características do granulado obtido. Além disso foi estudado a necessidade de



comuição entre as etapas.

## 2. METODOLOGIA

As granulações foram realizadas mantendo a relação de volume de 1/3 de grafite para 2/3 de hBN e adicionando 4% de PVA dissolvido em água. A granulação consistiu em pulverizar a solução sobre a mistura de pós, que estava sobre um prato que era rotacionado, até ao ponto em que a mistura já não absorvia a solução. Em seguida, a mistura era seca dentro do forno numa temperatura entre 80 a 100 ° C. Após a secagem, ocorria a comuição (fratura) dos grânulos com o auxílio de um estilete, e em seguida o processo era repetido até que toda a solução tenha sido pulverizada. Após a última pulverização os grânulos não eram comuídos. Finalmente, o material granulado passava através de uma base de peneiras para separar a fração útil do material entre as peneiras de 150 e 300 µm.

Os parâmetros avaliados no estudo foram tempos de vibração e nível de vibração (Tabela 1). A morfologia dos grânulos foi analisada por MEV (TESCAN Vega 3). O rendimento do material obtido também foi avaliado, bem como a necessidade de comuição entre as etapas.

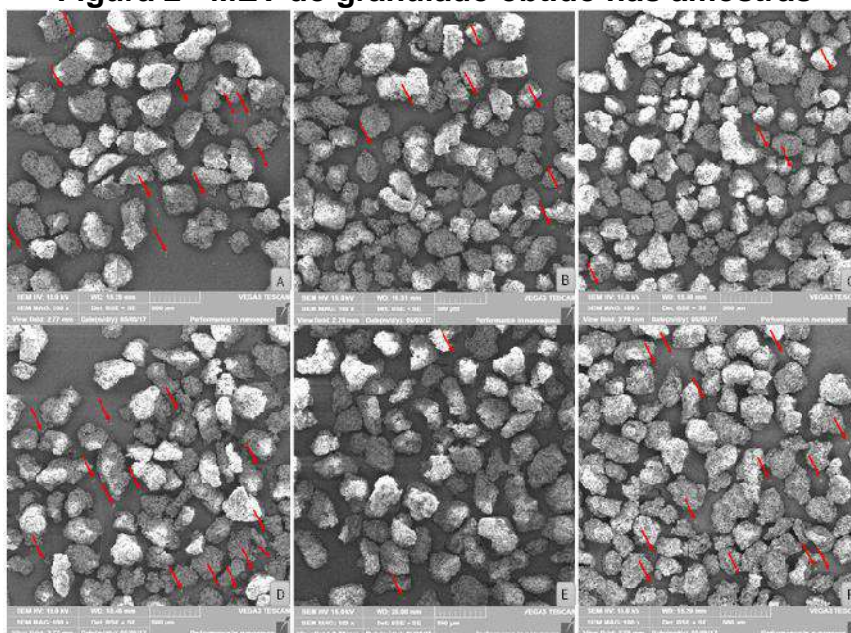
**Tabela 1 - Descrição dos parâmetros utilizados**

Amostra	A	B	C	D	E	F
Grau de vibração	3	3	4	4	5	5
Tempo de vibração (min)	5	10	5	10	5	10

## 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

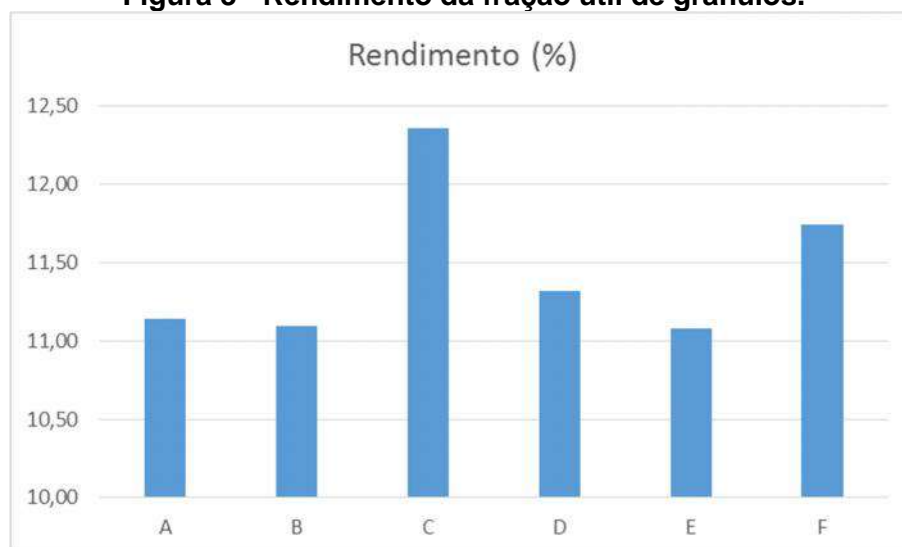
A Figura 2 mostra o granulado obtido para as 6 amostras estudadas. Os resultados mostraram que, para tempos de vibração mais longos, a quantidade de hBN livre no granulado (setas vermelhas) é maior, o que não é desejado porque reduz a barreira física entre a matriz e a grafite. O maior rendimento de granulado útil foi obtido pelo tempo de 5 minutos e um grau de agitação igual a 4 (amostra c) (figura 3).

**Figura 2 - MEV do granulado obtido nas amostras**





**Figura 3 - Rendimento da fração útil de grânulos.**



Também avaliou-se a necessidade ou não de fazer a comuição dos grânulos após a primeira pulverização, já que nesta primeira etapa os grânulos formados são muito pequenos e estariam dentro da fração útil usada, entre 150 e 300  $\mu\text{m}$ . Após os testes e a análise por MEV, os resultados mostraram que não houve diferença entre o granulado produzido, com a comuição ou não, após a primeira pulverização. Desta forma, o processo de granulação sem a primeira comuição se torna mais rápido e é indicado.

#### **4. CONCLUSÃO**

Os melhores parâmetros de processamento foram obtidos no nível de vibração 4 e tempo de vibração de 5 minutos. Também observou-se que a não comuição dos grânulos após a primeira etapa de pulverização do processo não influencia na qualidade do granulado produzido.

#### **5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] DEMETRIO, V.B. et al. Development of the Self-Lubricating Steels by Compression of Granulated Powders. **Materials Science Forum**, [s.l.], v. 899, p.299-304, jul. 2017. Trans Tech Publications.
- [2] HAMMES, G. **Desenvolvimento de compósitos sinterizados autolubrificantes a seco, com lubrificantes sólidos granulados**. 2013. 25 p. Relatório (Pós-doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

#### **6. AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao PGMAT, LabMat, FAPESC BNDES, Embraco e UNIEDU pelo suporte ao trabalho.

## EFEITO DA PRESSÃO DO PROCESSO DE SQUEEZE CASTING NA MICROESTRUTURA E DUREZA DA LIGA AL-ZN-MG

A.C, ANJOS<sup>1</sup>  
N.M, MARINHO<sup>2</sup>  
R.L. A, Silva<sup>3</sup>  
C.S, Torres<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Eng. de Materiais, graduando, Faculdade de Engenharia de Materiais, UNIFESSPA, Marabá, PA, Brasil. alancunja14@hotmail.com

<sup>2</sup> Eng. de Materiais, graduando, Faculdade de Engenharia de Materiais, UNIFESSPA, Marabá, PA, Brasil. noele30@unifesspa.edu.br

<sup>3</sup> Eng. de Materiais, graduando, Faculdade de Engenharia de Materiais, UNIFESSPA, Marabá, PA, Brasil. raelly\_rte@hotmail.com

<sup>4</sup> Eng. Metalúrgica, Dra. Professora, Faculdade de Engenharia de Materiais, UNIFESSPA, Marabá, PA, Brasil. camila.torres@unifesspa.edu.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** squeeze casting; alumínio; microestrutura; dureza.

### 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, muitas pesquisas têm sido propostas para o desenvolvimento de ligas fundidas à base de Al para atender a vários requisitos modernos de engenharia. Por exemplo, as ligas de alumínio fundido contendo Zn estão sendo pesquisadas como um material que pode suprimir a tendência à fratura frágil <sup>[1-3]</sup>.

Quando as ligas Al-Zn são solidificadas sob gravidade, elas geralmente contêm vários defeitos de fundição, como microsegregação, trincas a quente e contração de solidificação, fazendo com que as ligas apresentem valores de resistência e ductilidade muito abaixo da expectativa. A aplicação de alta pressão é conhecida por ser eficaz na eliminação desses defeitos de fundição. Além disso, a alta pressão aumenta a taxa de transferência de calor e promove o superresfriamento do metal fundido, fazendo com que as ligas solidifiquem com uma microestrutura mais fina <sup>[1, 4]</sup>.

No processo squeeze casting o metal, após fusão e vazamento, solidifica sob pressão dentro de um molde permanente posicionado entre as placas de uma prensa hidráulica <sup>[5]</sup>.

Neste trabalho foram analisadas as modificações microestruturais impostas pelo processo de *squeeze casting* na liga Al-20Zn-2,5Mg, de forma a relacionar as consequências atribuídas no material. Os resultados indicam que a pressão aplicada permite a obtenção de materiais livres de porosidades com pressões relativamente baixas.

### 2. METODOLOGIA

A liga de Al-Zn-Mg utilizada neste estudo foi produzida a partir de uma liga comercial de alumínio 5052 com composição química (% em peso) de Al – 2,5%Mg – 0,25%Cr. A fusão ocorreu em forno de resistência, marca Jung, aquecido a 780°C e mantido até os lingotes de alumínio fundirem completamente. Em seguida 20% em peso de Zn foi adicionado para preparar



a liga Al-20Zn-2,5Mg.

Em seguida, efetuou-se o processo de *squeeze casting* em uma prensa hidráulica semi-automática de 100 toneladas. Durante o *squeeze casting*, a temperatura da matriz foi ajustada para 300°C e a temperatura de vazamento foi de 700 °C. A pressão aplicada foi de 150 MPa e mantida por 15 s. Amostras também foram produzidas por fundição convencional por gravidade e a temperatura do molde foi igual à do processo de *squeeze casting*.

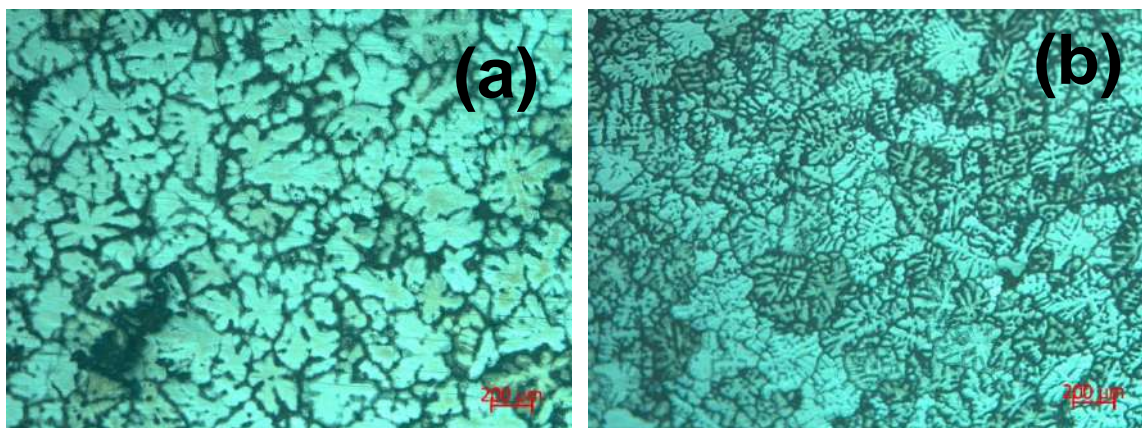
Após a fundição, a análise metalográfica foi realizada nas amostras para avaliar as modificações resultantes da pressão aplicada. A preparação metalográfica consistiu nas etapas de corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico. A solução de ataque utilizada para revelar a microestrutura foi o reagente Keller (10 ml de HF, 15 ml de HCl, 25 ml de HNO<sub>3</sub> e 50 ml de água destilada). A observação microestrutural foi realizada através de microscopia ótica em microscópio Zeiss Axioscop 40. Medidas de dureza Rockwel F foram realizadas em um durômetro da marca Pantec.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

#### 3.2 EFEITO DO SQUEEZE CASTING NA MICROESTRUTURA

A Figura 1 mostra o efeito do processo de *squeeze casting* na microestrutura da liga de Al-Zn-Mg.

**Figura 1- Efeito da pressão na microestrutura da liga Al-20Zn-2,5Mg: (a) fundição por gravidade e (b) *squeeze casting*. Aumento 50x. Ataque Keller**



Fonte: Autor (2018)

A microestrutura da liga obtida por fundição por gravidade, Figura 1(a), contém grandes vazios de contração (em preto), rede interdendrítica Al-Zn-Mg e matriz de alumínio. As dendritas de solução sólida rica em alumínio mostram segregação (*coring*).

É possível observar na Figura 1(b) que a microestrutura da liga foi significativamente refinada, devido a maior taxa de transferência de calor na interface do metal/molde que se atinge com a aplicação de pressão no processo de *squeeze casting*. Também pode ser visto a redução da quantidade de vazios e porosidades atribuída a maior densidade alcançada com o *squeeze casting*.

### 3.2 ENSAIO DE DUREZA

A Tabela 1 apresenta os valores de dureza Rockell F da liga após o processo de *squeeze casting*.

**Tabela 1 - Efeito da pressão na dureza da liga Al-20Zn-2,5Mg**

AMOSTRA	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Fundição convencional	84,98	$\pm 3,81$
<i>Squeeze casting</i>	88,7	$\pm 4,29$

Os resultados não mostraram diferenças significativas entre os valores de dureza da liga. No caso da amostra obtida por *squeeze casting* a dureza foi ligeiramente maior quando comparada com a amostra fundida por gravidade. Este pequeno acréscimo no valor da dureza da amostra produzida por *squeeze casting* é possivelmente devido ao seu menor tamanho de grão, assim a quantidade de contorno de grãos é maior dificultando a movimentação das discordâncias refletindo em maior resistência e dureza.

## 4. CONCLUSÃO

A microestrutura da liga Al-20Zn-2,5Mg foi visivelmente modificada pelo *squeeze casting*. Além de um refinamento na microestrutura, a quantidade de defeitos como vazios de contração e porosidades diminuiu com a aplicação de pressão do processo, resultando em um material praticamente livre de porosidade. Comparada com a liga obtida por fundição por gravidade, a dureza apresentou um discreto aumento.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5.1.: Shin, S.S.; Lee, J.C.; Park, I.M. Squeeze-cast Al-xZn-3Cu alloys exhibiting high strength, ductility, and wear resistance. *Materials Science & Engineering A* 690. 2017. pp.177–184.

5.2.: SeyedEbrahimi, S.H.; Aghazadeh, J.; Dehghani, K.; Emamy, M.; Sh Zangeneh. *Mater. Sci. Eng. A* 636. 2015. pp.421–429.

5.3.: Abd El-Rehim, A.F.; Sakr, M.S.; El-Sayed, M.M.; Abd El Hafez, M. J; *Alloy. Compd.* 607. 2014. pp.157–162.

5.4.: Aune, T.K.; Westengen, H. *Conf. on Magnesium Alloys and Their Applications*, eds. B. L. Mordike, F. Hehmann, Garmisch-Partenkirchen, 1992, p. 221.

5.5.: HU, H., *Squeeze Casting of Magnesium Alloys and their Composites*, J. *Mater. Sci.*33, 1998. pp. 1579 – 1589.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço a FEMAT, UNIFESSPA, DAIE/PROEX.



## PORE CONTROL IN ENSTATITE GLASS-CERAMICS

A.L. Cortada<sup>1</sup>  
M. Montazerian<sup>2</sup>  
E. D. Zanotto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Materials Engineering, Undergraduate Student, DEMa-UFSCar, São Carlos, SP-Brazil.  
andrelcortada@gmail.com

<sup>2</sup> Materials Science, Postdoctoral fellow, LaMaV-UFSCar, São Carlos, SP-Brazil.  
maziar\_montaz@yahoo.com

<sup>3</sup> Materials Engineering, Professor, DEMa-UFSCar, São Carlos, SP-Brazil. dedz@ufscar.br

**KEYWORDS:** Glass-ceramics; Crystallization; Enstatite; Biomedical.

### 1. INTRODUCTION

In recent years, the demand for tough biomedical ceramics has significantly risen all over the globe, especially regarding bioactive glass-ceramics (BGCs) and restorative dental glass-ceramics (RDGCs)<sup>[1]</sup>. The main issue with them, however, is their low fracture toughness ( $K_{IC} \sim 1\text{-}2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ) that is far below those of cortical bone ( $2\text{-}12 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ). Thus, there is a great potential for improvement, and certain crystalline phases, such as Enstatite, are known to increase the  $K_{IC}$  of ceramics due to the martensitic transformation from the orthorhombic phase, protoenstatite, to the monoclinic phase, clinoenstatite, which develops *twinning* that consumes part of the crack propagation energy<sup>[2]</sup>. In addition, it is not only the crystalline part of the microstructure that is relevant for a high fracture toughness, but the presence of pores as well, since the elastic modulus, toughness, and strength all decrease with an increasing pore content.

The main objective of this research is to develop a clino/proto-enstatite glass-ceramic biomaterial via controlled internal crystallization of glass, which is an alternative and very controllable synthesis route<sup>[1][3]</sup>, and further optimize the obtained results into possible new materials candidates for high  $K_{IC}$ .

At first, a composition of the  $x\text{SiO}_2\text{-(1-x)(MgO+Na}_2\text{O)}$  system, varying  $x$  between 45-55 mol%, containing nucleating and fluxing agents were developed. Then, these glasses were double-stage heat-treated, using temperatures around  $T_g$  to favor nucleation and at  $T_d \sim 830^\circ\text{C}$  for crystal growth. From all compositions tested within this system, one in particular (51Si) was chosen for further development as a result of its acceptable glass forming ability and internal nucleation. The controllable nucleation and crystal growth allowed for the construction of a **pore map**, thus optimizing the microstructure.

## 2. METHODOLOGY

### 2.1 Glass Preparation

The starting materials used were highly pure reagent grade chemicals ( $\geq 99\%$ ). Each batch of 10g was mixed for 8h (TURBOLA T2F-WAB). Then, the batch was placed in a PtRh10% crucible and heated up to the melting temperature in a super kanthal furnace (CM, Inc.). The material was molten for 2 hours at 1550-1620°C (depending on the composition) and then poured into a cylindrical graphite mold (0.3 inches in diameter), or into a mold shaped like a rectangular bar (5 cm in length, 2 cm wide and 0.4 cm deep).

As an alternative to a better mixing, either the SpeedMixer™ (DAC 150.1 FVZ-K) or a high energy mill were used to mix the batch. In the latter, the homogenization was done in water and created an even finer powder. The milled batch was dried before melting.

### 2.2 Heat-treatments

Using values for  $T_g$  and  $T_d$  obtained from the Differential Scanning Calorimetry (DSC) curves, and using them as initial temperatures for nucleation and crystal growth, double-staged heat-treatments were carried on in especially designed furnaces with a temperature control of approximately 2 °C. Using these furnaces, both the optimal nucleation temperature, determined by the crystal number density at fixed times and varying temperatures, and details about the formation of pores were collected.

### 2.3 Characterization and Analysis Techniques

For analyzing the produced samples for pore formation, crystalline volume fraction, crystal size, and crystal number density, the technique chosen was optical microscopy. For that purpose, we used a Leica DMRX microscope, however, if the microstructure was too small to be detected by this method, a Scanning Electron Microscope (Philips XL-30 FEG) was the preferred equipment. As for the thermal behavior, determining  $T_g$ , and analyzing the crystallization peak temperatures, the adopted method was a DSC. Finally, an X-ray diffraction (Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer) equipment was used to determine the crystalline phases produced by the heat-treatments.

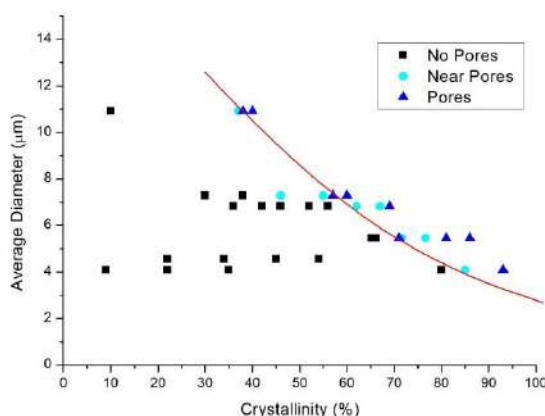
## 3. RESULTS AND DISCUSSION

A selection of the many studied compositions (within the  $x\text{SiO}_2-(1-x)(\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O})$  system) that filtered out those that did not present acceptable glass-forming abilities and feasible internal nucleation was carried out, resulting in the optimized glass-ceramic named **51Si**. This chosen glass not only presented the mentioned requisites but also showed a promising homogeneity and controllable microstructure, allowing for the pore analysis to be achieved.

First, the optimal nucleation temperature was determined to be near 680°C using the crystal number density versus  $T_n$  plot. Afterwards, the crystal growth rates for both major and minor axis was determined to be  $U_{\text{maj}}=0.115 \mu\text{m}/\text{min}$  and the minor

axis  $U_{\min}=0.067 \mu\text{m}/\text{min}$  using an axis length versus time plot. Finally, the pore map was constructed (Figure 1) on the average diameter of the crystals versus crystalline volume fraction plot, dividing the data point into three categories: regions without pores, with pores and within  $20 \mu\text{m}$  of the pores.

**Figure 1 - Pore map. The red curve determines the boundary between the absence and presence of pores. Crystal diameter versus degree of crystallinity.**



#### 4. CONCLUSION

Glass 51Si showed promising results regarding microstructural control, glass forming ability, and proto/clinoenstatite formation. However, homogeneity issues still arise from time to time and compromise its possible use as a tough and strong glass-ceramic. This matter is being further investigated and will hopefully be solved.

#### 5. BIBLIOGRAPHIC REFERENCES

- 5.1.: MONTAZERIAN, M.; SINGH, S. P.; ZANOTTO, E. D. An analysis of glass-ceramic research and commercialization, **American Ceramic Society Bulletin**, v. 94, n. 4, p. 30-35, May 2015.
- 5.2.: MONTAZERIAN, M.; ZANOTTO, E. D. History and trends of bioactive glass-ceramics. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 104, n. 5, p. 1231–1249, December 2016.
- 5.3.: LEE, W.E.; HEUER, A.H. On the polymorphism of enstatite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 5, p. 349-360, May 1987.

#### 6. ACKNOWLEDGMENTS

This project was developed entirely within the Vitreous Materials Lab (LaMaV-UFSCar) and by virtue of FAPESP's funding (CEPID 2013/007793-6 and Scientific Initiation scholarship 2016/24509-8).

# ANÁLISE DOS DESENVOLVIMENTOS RECENTES DE METAIS NÃO FERROSOS A PARTIR DE DOCUMENTOS DE PATENTES

R.F., Silva<sup>1</sup>  
B.S., Oliveira<sup>2</sup>  
D.H., Milanez<sup>3</sup>  
D.R., Leiva<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. rofelito@gmail.com.

<sup>2</sup> Engenheiro de Materiais, Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil. brauliosalumao@gmail.com.

<sup>3</sup> Engenheiro de Materiais, Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil. douglasmilanez@yahoo.com.br.

<sup>4</sup> Engenheiro de Materiais, Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil. daniel.leiva@ufscar.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** Seleção de Materiais; Metais não-ferrosos; Patentes.

## 1. INTRODUÇÃO

As ligas não ferrosas são recorrentemente utilizadas em projetos de engenharia em aplicações que requerem resistência à corrosão, ao desgaste, condutividade elétrica, baixa densidade e bom desempenho mecânico. Um exemplo clássico é o uso de ligas de alumínio nos setores aeronáutico e automobilístico, cuja resistência mecânica específica privilegia tais ligas em relação às ferrosas<sup>(1)</sup>.

O acompanhamento dos desenvolvimentos de novas ligas é desafiador. Uma maneira de avalia-lo é através do monitoramento tecnológico baseado em indicadores de patentes<sup>(2)</sup>. É possível identificar tendências não facilmente perceptíveis além de fornecer insumos a tomada de decisões em pesquisas e desenvolvimento<sup>(3)</sup>.

O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo exploratório sobre os desenvolvimentos em metais não ferrosos com patentes depositadas nos últimos 20 anos. Detalhou-se os tipos de liga através dos códigos da Classificação Internacional de Patentes (CIP) e os focos de interesse por país.

## 2. METODOLOGIA

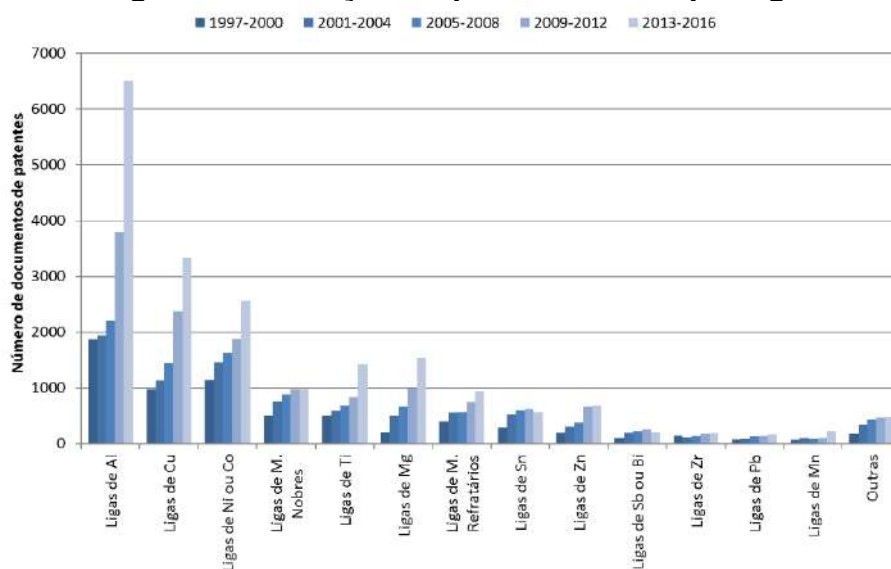
A recuperação dos registros de patentes para a amostra utilizada nesta pesquisa foi realizada segundo a expressão de busca (IP=C22C\*) aplicada na *Derwent Innovations Index* no dia 19/02/2018. O código C22C se refere a ligas metálicas. Foram recuperados 52.420 registros de patentes relacionadas ao tema com depósitos entre os anos de 1997 e 2016. Os registros foram importados no software VantagePoint para os tratamentos estatísticos, em que se delimitou os códigos CIP referentes a metais não ferrosos e o país de origem. Os indicadores foram representados graficamente com auxílio dos softwares MS Excel e VOSViewer.

## 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

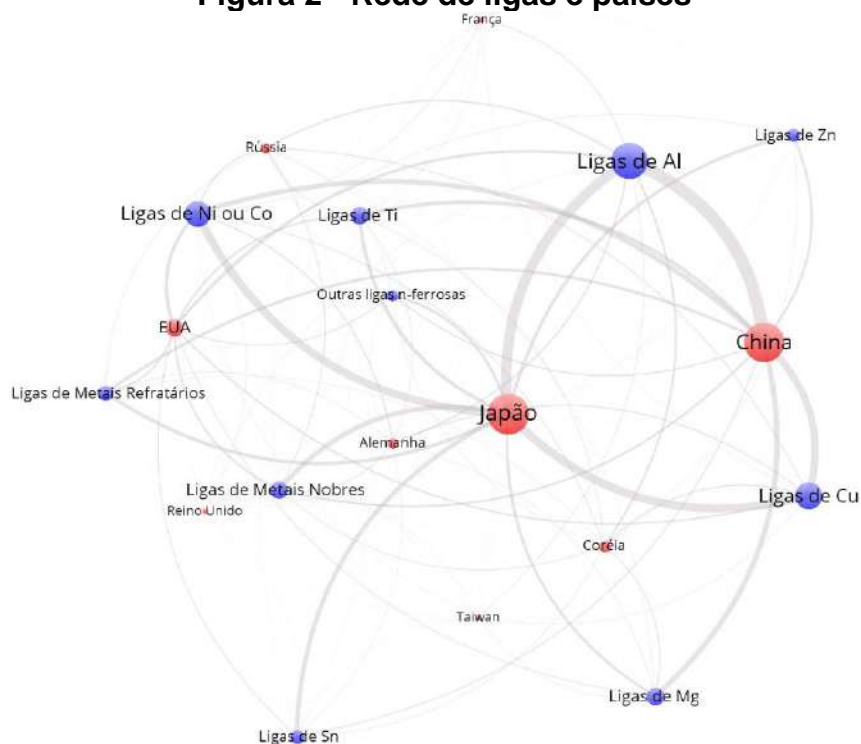
A Figura 1 apresenta a evolução temporal do número de pedidos de patentes de cada grupo de ligas não ferrosas em quadriênios entre 1997 e 2016.

Verifica-se o acúmulo de patentes em ligas de Alumínio (31%), Cobre (18%), e de Níquel ou Cobalto (17%). Nota-se que os pedidos de patentes em todas as ligas abordadas continuam crescendo ao longo dos intervalos de anos, com exceção das ligas de Estanho e das ligas de Antimônio ou de Bismuto. No caso das ligas de Alumínio, o crescimento entre o primeiro e último período mais que triplicou, enquanto que para as ligas de Magnésio o valor foi 7,5 vezes maior. A Figura 2 relaciona os países e as suas influências nos pedidos de patentes de cada liga, em que o tamanho dos nodos é proporcional ao número acumulado de patentes e a espessura da linha corresponde ao número de documentos compartilhado entre os elementos.

**Figura 1 - Evolução do patenteamento por liga**



**Figura 2 - Rede de ligas e países**





A rede é um reflexo dos maiores desenvolvedores dessas ligas. Todos os países privilegiam as ligas de Alumínio, exceto EUA e Reino Unido, que patentearam mais em ligas de Níquel ou Cobalto. No geral, ligas de Cobre foram as segundas mais desenvolvidas por todos os países, exceto Rússia, Alemanha e França. O Japão ocupa um papel central nesse desenvolvimento por estar associado a diferentes tipos de ligas e em grande número de patentes. A China apresenta grande relação com ligas de Alumínio e Cobre, por ser um grande produtor e pelo aumento de sua relevância econômica recente. Em ligas cujo processamento é mais desafiador, tais como Titânio, Níquel ou Cobalto e metais refratários, destacam-se os EUA e países europeus.

Há uma clara separação entre os países em relação às ligas e instituições que realizam os desenvolvimentos, que pode também ser associada a possíveis aplicações. Por exemplo, a China, principalmente por meio de suas universidades, aparenta estar mais focada em commodities enquanto empresas norte-americanas, japonesas e europeias se interessam em ligas de aplicações mais nobres para uso na indústria militar, de biomateriais e eletrônicos.

#### 4. CONCLUSÃO

Os indicadores mostraram a tendência tecnológica do desenvolvimento de não ferrosos nos últimos 20 anos. Ligas de Alumínio e Cobre têm sido preferencialmente desenvolvidas, o que acompanha a produção mundial de metais não ferrosos. Neste contexto, a China a partir de suas universidades possui um papel relevante.

Foi possível verificar que o Japão atua de uma maneira diversificada no desenvolvimento de tecnologias envolvendo ampla gama de ligas enquanto EUA e países europeus têm preferência por ligas cujo desenvolvimento requer um valor mais agregado de desenvolvimento, sobretudo por meio de empresas. Esses comportamentos observados estão relacionados com a estratégia econômica e de propriedade intelectual enraizadas em suas culturas.

Conclui-se que os indicadores de patentes possibilitaram o estabelecimento de um panorama e estudos futuros detalharão as ligas e seus processos de produção, o cruzamento de outros dados econômicos com os indicadores assim como oportunidades de aplicação e seleção de materiais. A metodologia aplicada pode ser também utilizada para outros temas envolvendo desenvolvimento de materiais e suas tecnologias.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Callister, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. São Paulo: LTC, 2002.
- 2 OECD. **OECD Patent Statistics Manual**. 2009.
- 3 Martino, J.P. A review of selected recent advances in technological forecasting. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 70, n. 8, p. 719–733, 2003.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a CAPES, FAPESP, PPGCEM/UFSCar e NIT/Materiais.

## EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DA LIGA AL-SN-MG OBTIDA PELO PROCESSO *SQUEEZE CASTING*

H. B., Costa<sup>1</sup>  
M. C. N., Silva<sup>2</sup>  
A. M., Silva<sup>3</sup>  
C. S., Torres<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, graduando, Faculdade de Engenharia de Materiais, UNIFESSPA, Marabá, PA, Brasil. hannabarros@unifesspa.edu.br.

<sup>2</sup> Engenharia de Materiais, graduando, Faculdade de Engenharia de Materiais, UNIFESSPA, Marabá, PA, Brasil. maragleidenogueira@gmail.com

<sup>3</sup> Engenharia de Materiais, graduando, Faculdade de Engenharia de Materiais, UNIFESSPA, Marabá, PA, Brasil. arielymoreirasilva@unifesspa.edu.br

<sup>4</sup> Eng. Metalúrgica, Dra. Professora, Faculdade de Engenharia de Materiais, UNIFESSPA, Marabá, PA, Brasil. camila.torres@unifesspa.edu.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** *squeeze casting*; solidificação; alumínio; microestrutura.

### 1. INTRODUÇÃO

As ligas Al-Sn são usadas para a fabricação de mancais e buchas e apresentam grande resistência à fadiga e boa resistência à corrosão. As aplicações demandam estudos com o propósito de melhorar as características ao desgaste. Pesquisas para o refino de grão, como melhoria, vêm sendo base de alguns estudos. <sup>[1]</sup> Estas ligas são fabricadas por fundição. Porém, a fundição dessas ligas deve ser cuidadosa no sentido de procurar evitar a fissuração a quente e outros defeitos característicos do processo<sup>[2]</sup>.

No *squeeze casting*, a aplicação de pressão diretamente no metal durante a solidificação tem dois objetivos principais que geralmente não são observados nos processos convencionais de fundição. Em primeiro lugar, a aplicação direta de pressão no fundido garante o preenchimento completo e adequado da cavidade do molde, diminuindo a fluidez e, portanto, o superaquecimento, requisitos para a fusão. Isso implica que os parâmetros de processamento do *squeeze casting* podem provocar uma ampla variação nas taxas de resfriamento. Em segundo lugar, a pressão mecânica direta no fundido pode ser efetivamente retida durante a solidificação, eliminando a porosidade e vazios, resultando em um produto livre de defeitos, mesmo para ligas com longo intervalo de solidificação. A aplicação de pressão no fundido em um molde metálico também aumenta a taxa de resfriamento, levando a uma estrutura de grãos mais refinada e, portanto, com melhores propriedades mecânicas<sup>[3]</sup>.

Este trabalho tem como objetivo pesquisar o efeito dos parâmetros do processo de *squeeze casting*, ou seja, pressão aplicada, temperatura de vazamento e temperatura do molde, na microestrutura da liga Al-5Sn-2,5Mg. Os resultados serão úteis para o futuro desenvolvimento de produtos de liga de alumínio com alto desempenho e baixo custo.

### 2. METODOLOGIA

Para o presente estudo foi utilizada a liga de alumínio comercial 5052 com

composição química de Al – 2,5%Mg – 0,25%Cr, à qual foi adicionado 5% em peso de Sn. A fusão ocorreu em forno de resistência elétrica, marca Jung, aquecido a 780°C. As amostras da liga foram preparadas por fundição por gravidade e por *squeeze casting*.

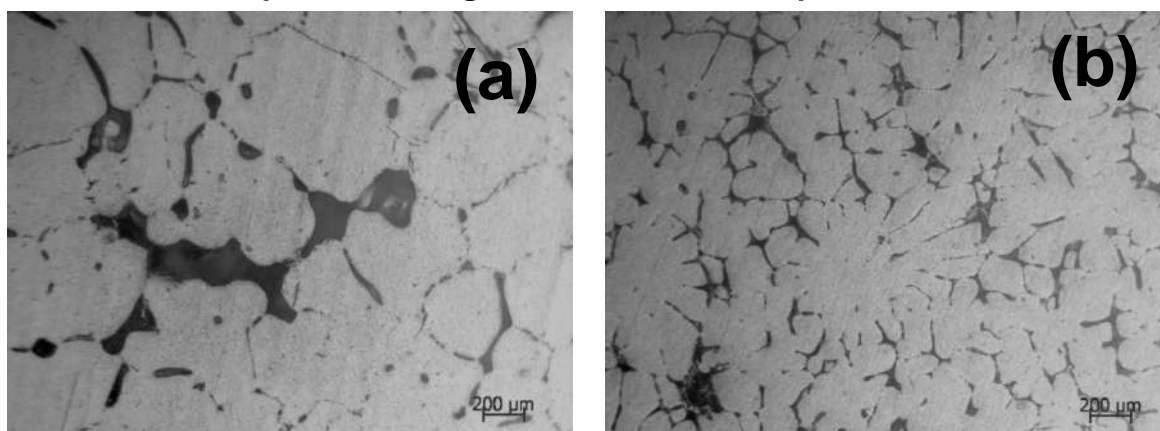
As amostras da liga por *squeeze casting* foram preparadas por vazamento do metal líquido (700°C) em um molde pré-aquecido a 300°C. Uma pressão de 150 MPa foi aplicada e mantida com uma prensa hidráulica até a solidificação estar completa. Para comparação, as amostras fundidas por gravidade foram também preparadas vazando a liga (700°C) diretamente em um molde pré-aquecido a 300°C.

Para análise das características microestruturais, as amostras da liga Al-5Sn-2,5Mg foram atacadas quimicamente em reagente Keller (10 ml de HF, 15 ml de HCl, 25 ml de HNO<sub>3</sub> e 50 ml de água destilada). As microestruturas foram caracterizadas através de microscopia ótica em microscópio Zeiss Axioscop 40.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A solubilidade do estanho no alumínio sólido é muito menor do que no alumínio líquido. A microestrutura dessas ligas é essencialmente constituída de estanho praticamente puro entre os grãos de alumínio praticamente puro<sup>[1]</sup>. A Figura 1 mostra a microestrutura da liga Al-5Sn-2,5Mg obtida por fundição convencional e *squeeze casting*.

**Figura 1- Microestrutura da liga Al-5Sn-2,5Mg: (a) fundição por gravidade e (b) squeeze casting. Aumento 200x. Ataque Keller**



Fonte: Autor (2018)

A microestrutura da liga Al-5Sn-2,5Mg, obtida por fundição por gravidade, apresentada na Figura 1(a), é caracterizada por dendritas de grande tamanho de alumínio primário (solução sólida), uma segunda fase formada por bolsões de Sn e por porosidade interdendrítica, onde o formato da porosidade é muito semelhante ao formato de espaço interdendrítico.

A Figura 1(b) mostra a microestrutura da liga obtida pelo processo de *squeeze casting*, onde é possível observar uma matriz rica em alumínio composta por dendritas de menor tamanho e uma rede altamente contínua, de cor mais escura, da segunda fase que precipitou ao longo dos espaços interdendríticos do alumínio primário.

O processo de *squeeze casting* tem um efeito no tamanho de grão, na morfologia e na quantidade de defeitos. A maior taxa de transferência de calor na

interface do metal/molde que se atinge com a aplicação de pressão no *squeeze casting* promove uma microestrutura mais refinada e redução da quantidade de porosidade interdendrítica.

#### **4. CONCLUSÃO**

O processo de *squeeze casting* tem uma influência significativa na microestrutura e quantidade de defeitos da liga Al-5Sn-2,5Mg. Além de um refinamento na microestrutura, a presença de porosidade interdendrítica diminuiu com a aplicação de pressão do processo.

#### **5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 5.1.: CRUZ, K. A. (2008). Microestrutura de Solidificação, Resistências Mecânica e ao Desgaste de Ligas Al-Sn e Al-Si. Campinas, SP.
- 5.2.: Cássio Barbosa. Metais não ferrosos e suas ligas – Microestrutura, propriedades e aplicações. 1 ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2014
- 5.3.: K.M. Amin, Nadeem A. Mufti. Investigating cooling curve profile and microstructure of a squeeze cast Al-4%Cu alloy. Journal of Materials Processing Technology 212 (2012) 1631– 1639.

#### **6. AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao apoio da Unifesspa e da Faculdade de Engenharia de Materiais

## CARACTERIZAÇÃO DE FITAS SUPERCONDUTORAS

Hugo Pedra Gonçalves (H.P.G, Pedra)<sup>1</sup>  
Eduardo Matzenbacher Bittar (E.M.B, Bittar)<sup>2</sup>  
Lia Souza Coelho (L.S.C, Coelho)<sup>3</sup>  
Antonio Renato Bigansolli (A.R.B., Bigansolli)<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduação, estudante, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Hugopedra4@gmail.com

<sup>2</sup> Pesquisador, doutor, Centro Brasileiro de Pesquisa Físicas, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Bittar@cbpf.br.

<sup>3</sup> Doutoranda, mestre, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Liascoelho@gmail.com.

<sup>4</sup> Professor, doutor, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Bigansolli.arb@gmail.com.

**PALAVRAS-CHAVE:** fitas supercondutoras; caracterização; MEV FEG.

### 1. INTRODUÇÃO

A supercondutividade é um fenômeno físico elétrico descoberto em laboratório pelo físico holandês Heike Kamerlingh Onnes, e possui uma característica típica: a diminuição abrupta da resistividade elétrica do material quando submetido a temperaturas inferiores a sua temperatura crítica ( $T_c$ )<sup>5.1</sup>.

Há alguns relatos na literatura que demonstram a degradação das propriedades dos materiais supercondutores submetidos a stress ou torção<sup>5.2;5.3</sup>.

Embora a constatação do assunto, não há uma explicação para esse comportamento. Nesse caso, o presente trabalho visa caracterizar fitas supercondutoras comerciais das empresas SuperOx por meio da microscopia eletrônica de varredura e do ensaio de resistividade elétrica com o objetivo de investigar a relação das propriedades eletromagnéticas do material e sua morfologia quando submetidas a esforços torcionais e tratamentos térmicos.

### 2. METODOLOGIA

Os materiais utilizados foram fitas supercondutoras doadas pela empresa SuperOx. Nesse trabalho foi feita a caracterização desses materiais por meio das técnicas: de resistividade elétrica e de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

No teste de resistividade elétrica foi utilizado o método dos quatro pontos. Além disso, houve a seleção de um pedaço da fita sem nenhum TT e torção, bem como o uso de porta-amostra do equipamento, verniz GE, tolueno com álcool, MO, fio de platina 25  $\mu\text{m}$  e de estanho. A programação do ensaio foi: uma rota de aquecimento e outra de resfriamento nas temperaturas de 10 a 300 K; corrente de 1 mA. O sistema de medição é o modelo Janis fabricado por Research Company Inc. e opera com gás Hélio em câmara fechada, pois só ele alcança temperaturas criogênicas tão baixas.

A análise morfológica da fita foi feita no MEV FEG Jsm – 7100 (pertencente ao LABNANO/CBPF) na voltagem 20 Kv. Nessa etapa foram preparados quatro pedaços de fitas supercondutoras, sendo dois pedaços referentes a TT de cinco minutos com nitrogênio líquido ( $\text{N}_2$ ) e dois a TT de cinco minutos mais torção. Em seguida, os materiais foram embutidos com resina Epon 812 após tempo de cura de 48 h em estufa a 60 °C. O material embutido foi lixado primeiro em desbaste com o

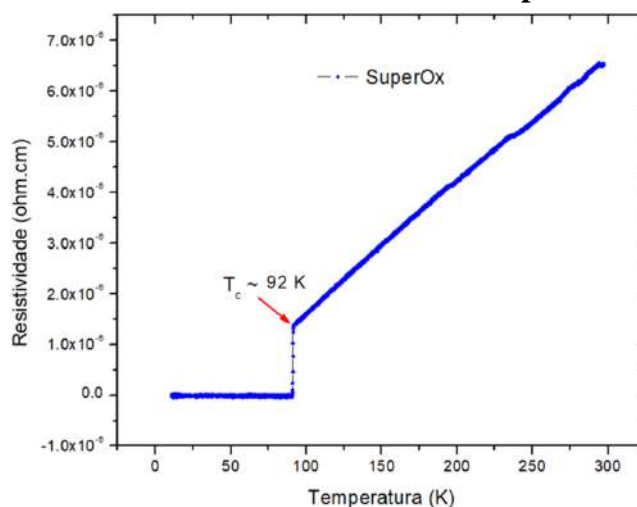


uso de lixas d'água na sequência: 220, 600, 1200 e 2000. Por fim, o seu polimento foi feito utilizando lixa de alumina de 0,5  $\mu\text{m}$ .

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

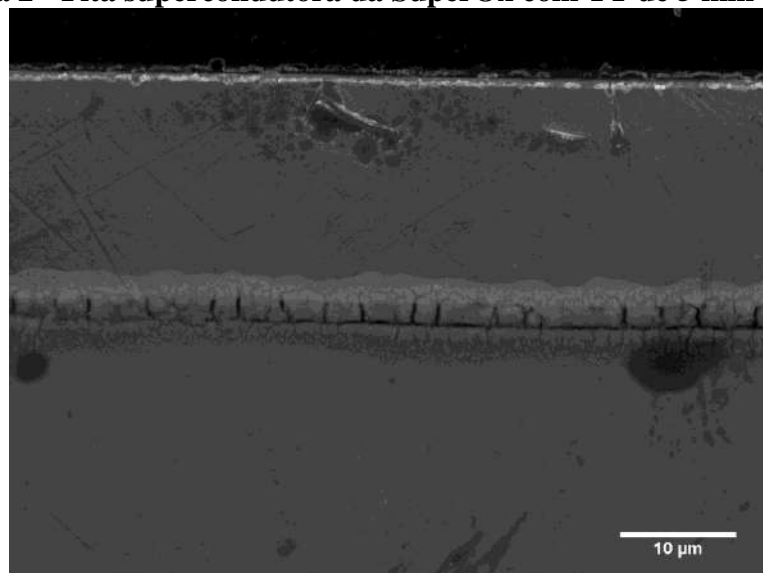
No teste de resistividade elétrica (Figura 1) foi possível constatar uma queda brusca da resistividade por meio da diminuição gradual de temperatura na fita da SuperOx com  $T_c$  igual a 92 K. Isso é uma característica de materiais supercondutores<sup>5.1;5.4</sup>.

**Figura 1 - Curva de resistividade elétrica da fita supercondutora SuperOx**

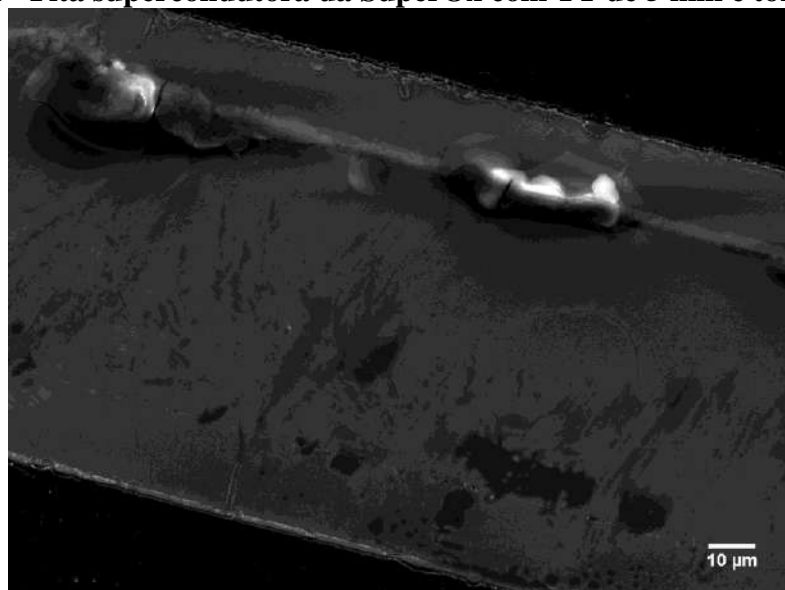


No MEV FEG, a Figura 2 é referente a fita da SuperOx submetida a TT de 5 minutos com  $N_2$ . É possível dizer que o TT proporcionou a formação de fissuras na camada supercondutora da fita. Já o material submetido a TT de 5 min seguido de torção manual (Figura 3) houve a sua degradação suas extremidades. Não se pode afirmar que isso prejudica as propriedades eletromagnéticas da fita supercondutora. É necessário fazer teste de resistividade elétrica ou susceptibilidade magnética para observar o fenômeno da supercondutividade ou não<sup>5.2;5.5</sup>.

**Figura 2 - Fita supercondutora da SuperOx com TT de 5 min (x1800)**



**Figura 31 - Fita supercondutora da SuperOx com TT de 5 min e torção (x700)**



#### **4. CONCLUSÃO**

A partir desse estudo, foi concluído que a fita doada está em boas condições devido ao ensaio de resistividade elétrica comprovar a característica típica de um material supercondutor. Já em relação aos resultados de MEV FEG ainda é necessário continuar a pesquisa para afirmar se TT mais torção degrada realmente as propriedades eletromagnéticas dessa fita supercondutora.

#### **5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 5.1.:DELFT, D. VAN. History and significance of the discovery of superconductivity by Kamerlingh Onnes in 1911. **Physica C: Superconductivity and its Applications**, v. 479, p. 30–35, 2012.
- 5.2.:LIU, L. et al. Influence of torsional strain on the Bi-2212 tapes and round wires under background field. **Fusion Engineering and Design**, v. 124, p. 86–89, 2017.
- 5.3.:YANG, Y.; YONG, H.; ZHOU, Y. Mechanical behavior in superconducting composite wires. **European Journal of Mechanics, A/Solids**, v. 70, p. 191–202, 2018.
- 5.4.: ZHANG, X. et al. Transport anomalies and quantum criticality in electron-doped cuprate superconductors. **Physica C: Superconductivity and its Applications**, v. 525–526, p. 18–43, 2016a.
- 5.5.:ZHANG, Y. et al. Stress-Strain Relationship, Critical Strain (Stress) and Irreversible Strain (Stress) of IBAD-MOCVD-Based 2G HTS Wires under Uniaxial Tension. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, v. 26, n. 4, 2016b.

## **ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE CERÂMICAS ESTRUTURAIS PROVENIENTES DE ESCÓRIA, LAMA VERMELHA E ARGILA GORDA**

José Fernando dos Santos Dias<sup>1</sup>  
Fabrício Alex Ramalho Praça<sup>2</sup>  
Maria Eduarda Ferreira Cabral<sup>3</sup>  
Silvio Alex Pereira da Mota<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. fernansandias@gmail.com.br.

<sup>2</sup> Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais, Marabá, Pará, Brasil. E-mail: fabricioalex20@gmail.com.

<sup>3</sup> Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais, Marabá, Pará, Brasil. E-mail: dudamariafc3@gmail.com.

<sup>4</sup> Doutor em Engenharia, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. silviomota@unifesspa.edu.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** argila, lama vermelha, escória, cerâmica estrutural

### **1. INTRODUÇÃO**

A indústria cerâmica tradicional consome elevadas quantidades de matérias prima na produção de tijolos, blocos cerâmicos, telhas, manilhas e outros materiais. Uma das grandes opções para a reciclagem de resíduos sólidos como a escória e a lama vermelha, visando a economia de matérias primas, redução do consumo de energia e, por conseguinte, diminuição de custos e melhoria do meio ambiente<sup>1,2</sup>.

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades físico-químicas de blocos cerâmicos produzidos a partir da mistura de argila, lama vermelha e escória de alto forno nas formulações F5, F6 e F7 como uma alternativa para aplicação estrutural, que além de contribuir para a redução dos impactos ambientais ocasionados por esses resíduos, diminui o custo e aumenta a qualidade do produto.

### **2. METODOLOGIA**

Os materiais utilizados foram a argila e dois tipos de rejeitos industriais (lama vermelha e a escória de alto forno). A argila foi fornecida pela Cerâmica Itapuã, localizada em Marabá, Pará. E em relação aos rejeitos, a lama vermelha foi fornecida pela empresa Hidro Alunorte, situada em Barcarena, próxima à região da cidade de Belém, e a escória foi cedida pela empresa Sinobras S.A., situada em Marabá, Pará. Os equipamentos utilizados foram uma prensa hidráulica marca Marcon, com capacidade para 15 toneladas, possuindo uma matriz com dimensões de 20 x 60 x 6 mm<sup>3</sup>. Foram utilizados os equipamentos forno tipo mufla modelo MA 385/3, e um forno de resistência elétrica modelo INTI FE1350. No processamento foram utilizadas formulações com 15g. Os corpos de prova formulações F5, F6 e F7 foram produzidos conforme descrito na Tabela 1.

**Tabela 01- Formulações utilizadas neste trabalho**

FORMULAÇÃO	ARGILA (%)	LAMA VERMELHA (%)	ESCÓRIA DE AF (%)
5	88	10	2
6	78	20	2
7	58	40	2

**Fonte:** Autor (2017).

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A Tabela 2 mostra os resultados das composições por EDS das formulações F5, F6 e F7, no que tange as barrinhas cerâmicas confeccionadas.

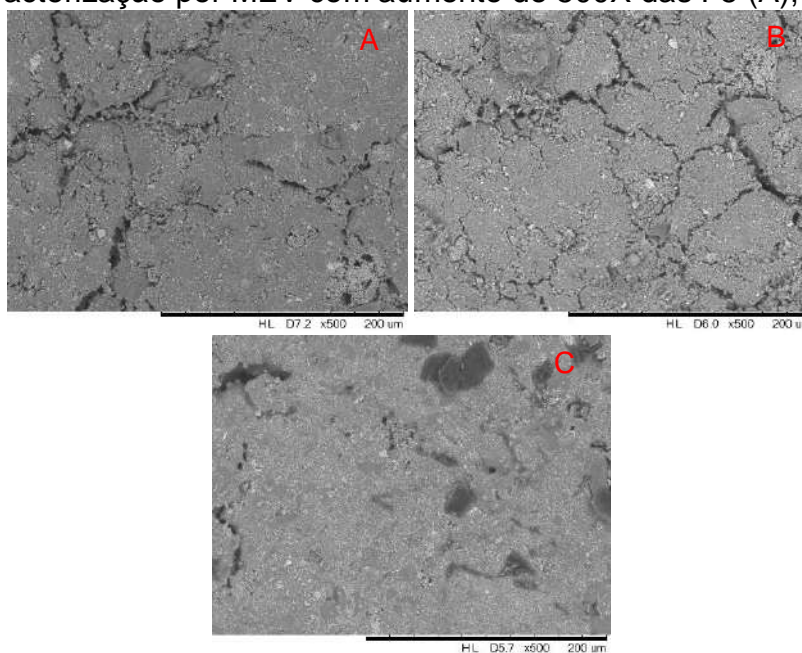
**Tabela 02 - Composição Química por EDS das formulações F5, F6 e F7 em forma de barras.**

SÍMBOLOS	ELEMENTOS	F5	F6	F7
<b>O</b>	Oxigênio	40,18	40,26	39,71
<b>Al</b>	Alumínio	14,18	12,86	12,51
<b>Si</b>	Silício	23,00	19,40	16,44
<b>K</b>	Potássio	1,79	1,12	0,90
<b>Ti</b>	Titânio	1,93	2,12	2,40
<b>Fe</b>	Ferro	15,96	21,01	21,87
<b>Na</b>	Sódio	1,34	2,01	4,28
<b>Ca</b>	Cálcio	1,10	1,22	1,46

**Fonte:** Autor (2017)

A Figura abaixo corresponde as formulações F5, F6 e F7 após a etapa de sinterização das barrinhas (material de estudo).

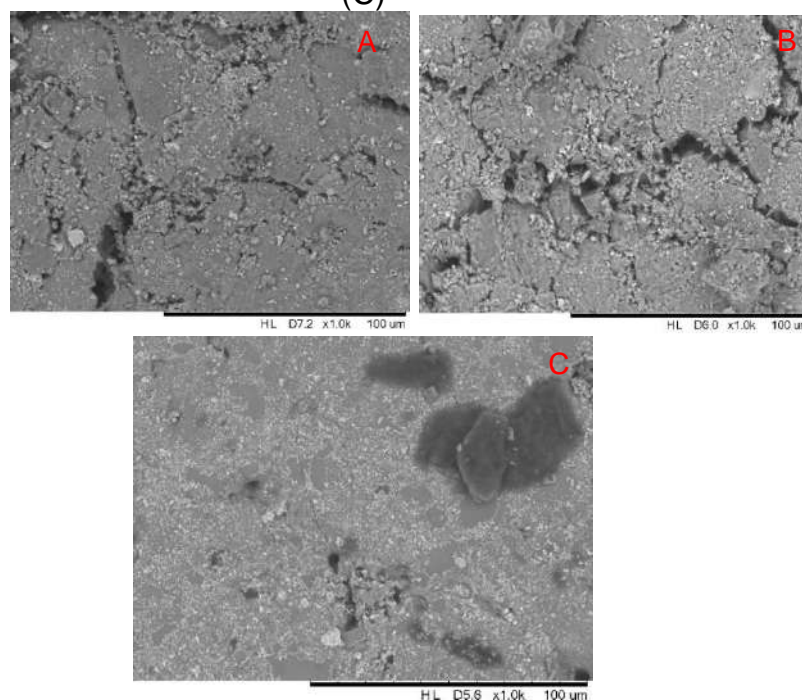
**Figura 1 - Caracterização por MEV com aumento de 500X das F5 (A), F6 (B) e F7 (C)**



**Fonte:** Autor (2017).



**Figura 2 - Caracterização por MEV com aumento de 1000X das F5 (A), F6 (B) e F7 (C)**



Fonte: Autor (2017).

Avaliando a composição química por EDS das formulações F5, F6 e F7 em forma de barras (Tabela 02), nota-se a redução na porcentagem de Alumínio, Silício e Potássio com o gradativo aumento de LV (10, 20 e 40%) à mistura (Argila+EAF). Ressalta-se ainda que, o Ferro, o Sódio e o Cálcio aumentaram, os quais são elementos presentes na LV. Desta forma, o Ferro além de outros componentes, interfere na coloração e atua como fundente, provocando a formação de fases líquidas, consequentemente diminuindo os espaços vazios na estrutura, conforme observado nas figuras 1 e 2. O Sódio como reportado por Quereda et al, (2011) em composições de suportes cerâmicos produz um aumento da resistência mecânica, este efeito é corroborado na Figura 2 com aumento de 1000X, onde se observa ausência de trincas e falhas, visivelmente observadas nas formulações F5 e F6.

#### **4. CONCLUSÃO**

O estudo da influência da incorporação da lama vermelha e da escória residual, na obtenção de cerâmica estrutural conclui-se que pela análise dos dados das características cerâmicas das formulações com adição de porcentagens crescentes de lama vermelha à mistura de argila e escória (F4, F5, F6 e F7)

#### **5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

<sup>1</sup>MACÊDO, A. N.; et al. **Comportamento de blocos cerâmicos estruturais produzidos a partir da mistura de lama vermelha e argila**. Belém-PA. Ambient. constr. [online]. vol.11, n.4, pp.25-36, 2011.

<sup>2</sup>ZANOTTO, E. D., MIGLIORE JR, A. R. **Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: Uma introdução**. Universidade Federal de São Carlos. Janeiro/Fevereiro 1991.



# **APROVEITAMENTO DE REJEITOS ORIUNDOS DA EXTRAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO NA FABRICAÇÃO DE BLOCOS DE CONCRETO.**

Kelvin Willie de Carvalho<sup>1</sup>  
Marcio Roberto de Freitas<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia de Materiais, bacharelado, Universidade Federal de Itajubá – Campus Itabira, Itabira, Minas Gerais, Brasil. [Kelvincarvalho25@yahoo.com.br](mailto:Kelvincarvalho25@yahoo.com.br)

<sup>2</sup> Bacharel em Física, Doutorado e Pós-doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Itajubá – Campus Itabira, Itabira, Minas Gerais, Brasil. [marcio\\_freitas@unifei.edu.br](mailto:marcio_freitas@unifei.edu.br)

**PALAVRAS-CHAVE:** Pavers; Rejeitos de Mineração; Minério de ferro; Impactos ambientais; Construção Civil.

## **1. INTRODUÇÃO**

Os resíduos industriais e urbanos vêm-se tornando um dos mais sérios problemas da sociedade moderna. A sua deposição incorreta ocasiona a degradação ambiental e a contaminação dos mananciais de água e solo. Nesse contexto o setor da mineração se destaca como um dos principais causadores desse problema. Por outro lado, a indústria cerâmica se depara com a escassez de reservas de matérias-primas de boa qualidade. Tendo em vista a importância das questões econômicas e ambientais do processo de exploração mineral e do mercado da construção civil, este projeto tem como finalidade verificar a aplicabilidade do rejeito de mineração, a lama da barragem de rejeito de minério de ferro, como matéria-prima alternativa no setor da construção civil.

Sendo assim no presente trabalho, na etapa inicial, as matérias-primas (incluindo o rejeito de minério de ferro da Mineradora Samarco-Mariana/MG) foram caracterizadas através de análise química por Fluorescência de Raios X (FRX), análise mineralógica por Difractometria de Raios X (DRX), análise granulométrica por peneiras, massa específica e análise microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Em uma segunda etapa foram formuladas misturas cimentícias (cimento, brita e areia/resíduo) para a confecção de blocos de concreto para pavimentação (Pavers) com cimento Portland (CP-IV ARI), a partir de substituições de percentuais de agregados miúdos (areia) por fração dos resíduos sólidos da lama de barragem (de 10% a 25%). Os corpos de prova confeccionados foram submetidos ao ensaio de compressão para avaliação da resistência mecânica.

## **2. METODOLOGIA**

Este trabalho foi realizado com base nas pesquisas bibliográficas e experimentais. A pesquisa bibliográfica se elucidou no sentido de obter o conhecimento prévio para realização das caracterizações, da confecção dos corpos de prova e dos ensaios mecânicos, a mesma foi realizada em livros, artigos e teses de autores renomados nas áreas de caracterização e materiais cerâmicos tradicionais, além da utilização da base de dados de normas

técnicas da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). A pesquisa experimental foi realizada com a confecção dos corpos de prova cilíndricos em laboratórios de materiais para construção civil, com as formulações descritas na tabela 1, à mistura foi realizada em uma betoneira e distribuída nos moldes cilíndricos dos corpos de provas para ensaios de acordo com a norma ABNT NBR 9781, os ensaios foram realizados em máquinas universais.

**Tabela 1: Formulação dos Traços dos Corpos de Prova**

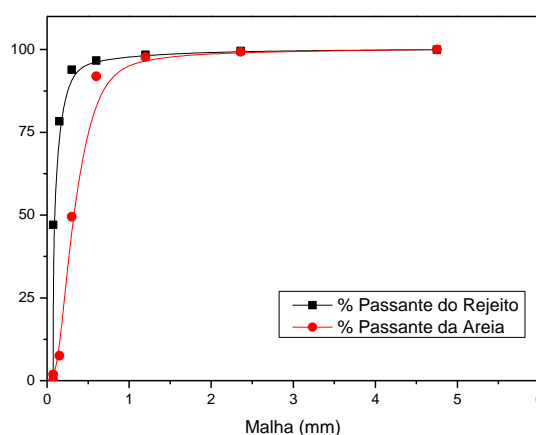
Materiais	Referência	Traço 1 (10%)	Traço 2 (25%)
Brita 0	4,86 Kg	4,86 Kg	4,86 Kg
Cimento CPIV	6,13 Kg	6,13 Kg	6,13 Kg
Areia/Rejeito	12,69/0 Kg	11,42/1,27 Kg	9,52/3,17 Kg
Aditivo	25-31g	25-31g	25-31g
Água	2,3 L	2,3 L	2,3 L

Fonte: Autores deste trabalho

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A figura 1 mostra o ensaio granulométrico realizado nas amostras de rejeito e areia.

**Figura 1 – Análise Granulométrica**

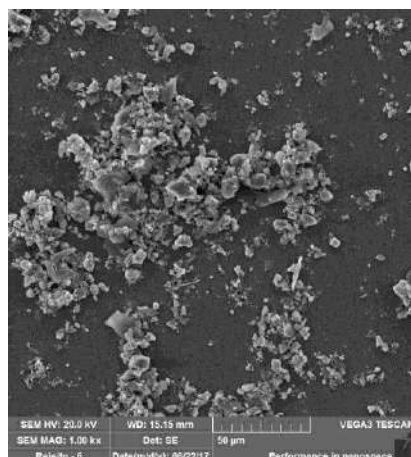


Fonte: Autores deste Trabalho.

Com base nos dados obtidos é possível afirmar que a amostra de rejeito apresenta um maior percentual de partículas finas, o que possibilita sua aplicação em substituição à areia proporcionando um aumento na resistência mecânica uma vez que partículas menores quando agregadas tendem a se compactar mais, aumentando assim a densidade e consequentemente favorecendo esse aumento da resistência.

A figura 2 apresenta os resultados obtidos em uma microscopia eletrônica de varredura.

**Figura 2: Microscopia Eletrônica de Varredura**



Fonte: Autores deste Trabalho

Através da microscopia inferiu-se que as partículas possuem uma morfológica homogênea, não se diferenciando bruscamente umas das outras. As demais caracterizações realizadas na amostra de rejeito, como a análise química por fluorescência e a difração de raios X corroboraram a presença de óxidos de ferro e silício, resultados esperados para a amostra de rejeito.

A tabela 1 mostra os resultados dos ensaios de compressão realizados nos corpos de prova confeccionados de acordo com as normas técnicas.

**Tabela 2: Resultados dos Ensaios de Compressão**

Parâmetros	Traço Referencia	Traço 1 (10%)	Traço 2 (25%)
Área (mm <sup>2</sup> )	7854 ± 2	7854 ± 2	7854 ± 2
Força Máxima (KN)	248,9 ± 10	447,7 ± 10	421,6 ± 10
Resistencia a Compressão (MPa)	31,8 ± 10	57 ± 10	53,68 ± 10

Fonte: Autores deste Trabalho

Os resultados indicam um aumento significativo da resistência com a utilização do rejeito na substituição da areia, isso se deve ao fato de uma maior compactação das partículas do rejeito devido à morfologia das mesmas, o que reduz os “vazios” entre as partículas e consequentemente aumenta à resistência mecânica a compressão.

#### 4. CONCLUSÃO

Através das caracterizações é possível concluir que o agregado miúdo (areia) pode ser parcialmente substituída pelo rejeito do minério de ferro. As amostras com rejeito apresentaram maior resistência mecânica devido a sua morfologia e compactação o que corrobora a ideia do seu potencial de aplicação na indústria cerâmica para confecção de pavimentos intertravados.

## ANALISE DA MICROESTRUTURA DO CONCRETO GEOPOLIMÉRICO COM ADIÇÃO DE RCD COMO AGREGADO EM COMPARAÇÃO AO CONCRETO PORTLAND

A. B. R. Porto<sup>1</sup>

K. C. Alencar<sup>2</sup>

S. N. Monteiro<sup>3</sup>

A. C. R. Silva<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduanda em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará – UFPA, Campus Ananindeua – Faculdade de Engenharia de Materiais, BR 316, Km 7, Nº 590, Ananindeua, PA, Brasil. [anabia.rp@hotmail.com](mailto:anabia.rp@hotmail.com)

<sup>2</sup> Graduanda em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará – UFPA, Campus Ananindeua – Faculdade de Engenharia de Materiais, BR 316, Km 7, Nº 590, Ananindeua, PA, Brasil. [krishanacalencar@gmail.com](mailto:krishanacalencar@gmail.com)

<sup>3</sup> Ph. D. em Materials Science And Engineering, Instituto Militar de Engenharia – IME, Seção de Engenharia de Materiais, SE/4, Praça General Tibúrcio, 80, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. [snevesmonteiro@gmail.com](mailto:snevesmonteiro@gmail.com)

<sup>4</sup> Doutor e Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Federal do Pará – UFPA, Campus Ananindeua – Faculdade de Engenharia de Materiais, BR 316, Km 7, Nº 590, Ananindeua, PA, Brasil. [alissonrios@ufpa.br](mailto:alissonrios@ufpa.br)

**PALAVRAS-CHAVE:** concreto, Geopolímero, RCD, Portland.

### 1. INTRODUÇÃO

O concreto de cimento geopolimérico tem sido objetivo de estudo de diversos pesquisadores nas últimas décadas. Esse material associa elevada resistência e baixo custo de produção tornando-se assim uma alternativa viável para aplicação em diversos setores industriais como o da construção civil, petroquímica, nuclear, aeronáutica, naval e automobilística [1].

No concreto geopolimérico, o geopolímero é utilizado como aglomerante ao invés do cimento Portland [2,3]. Os geopolímeros, também chamados polissialatos, são polímeros inorgânicos que compõem uma classe de materiais que apresentam características físicas e químicas próprias.

Os aluminossilicatos são dissolvidos parcialmente com soluções alcalinas contendo NaOH ou KOH [1,5]. O resultado é uma matriz amorfa com partículas cristalinas dispersas provindas de material não reativo [3,5]. A razão Al/Si é a principal variável no processo de geopolimerização [4,5].

A construção civil é um dos setores de produção que mais desperdiça na utilização dos recursos naturais. O entulho muitas vezes é gerado por diversos motivos, trazendo prejuízos monetários, sociais e ambientais para a comunidade. O problema enfrentado atualmente pelo uso de concreto é a extração de grande quantidade de matéria-prima do ambiente e ainda causar impactos ambientais com sobras e materiais descartados. O descarte vindo da construção é chamado de resíduos de construção e demolição (RCD). Com o objetivo de reduzir estes problemas, os cimentos geopoliméricos e uma nova classe de materiais de alto desempenho e não agressivo ao meio ambiente utilizados como aglomerantes minerais capazes de substituir total ou parcialmente o cimento Portland. Para a produção do concreto será substituído o agregado graúdo(brita) por agregado graúdo de RCD.

## 2. METODOLOGIA

Partindo-se da matéria-prima principal o caulim, advindo da região Norte do Brasil, o material será calcinado à 850°C por 2 horas para obtenção de metacaulim, a Escória Granulada de Alto Forno (EGAF) proveniente da indústria siderúrgica SINOBRAS-PA. E então misturado com a solução de silicato de sódio (SS), hidróxido de potássio(KOH).

Para a produção do concreto será substituído o agregado graúdo(brita) por agregado graúdo de RCD retido na peneira #19 mm.

Os geopolímeros serão moldados em moldes metálicos cilíndricos de (10 x 20) cm, confeccionados no Laboratório de Materiais Compósitos (LMC) da UFPA, para a determinação da resistência à compressão das pastas geopoliméricas segundo a norma ASTM D 695M – 91, para o ensaio nos corpos de provas, serão curados por 24hrs, 7, 21 e 28 dias.

Todos os resultados obtidos no programa experimental para o concreto de cimento geopolimérico (CCG) serão comparados com os resultados obtidos para o concreto de cimento Portland (CCP) do tipo CP I-S – 32, ao utilizar este cimento, qualquer influência que o material reciclado exercer nas propriedades mecânicas do concreto será detectada, além disso, a utilização deste cimento permite a reprodução da pesquisa em qualquer região do país, com as mesmas condições de ensaio para ambos os concretos.

Será realizado ensaio de resistência a compressão. A superfície de fratura será analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e analisados por difração de raio-X a partir dos fragmentos retirados dos corpos-de-prova rompidos nos ensaios mecânicos, reunindo assim informações para entendimento das microestruturas de ambos os concretos.

## 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

Diante de resultados obtidos em pesquisas já realizadas com agregados reciclados de resíduos de construção e demolição em substituição aos agregados naturais, espera-se que este estudo com tais agregados reciclados da cidade de Belém apresente resultados semelhantes ou melhores, ou seja,

- A necessidade de menor volume de água de amassamento para se obter trabalhabilidade adequada, em razão da maior porosidade destes agregados;
- Maiores resistências à compressão dos concretos com reciclados; menores densidades dos agregados reciclados;
- Menores índices de absorção de água nos agregados reciclados;
- Satisfatórias propriedades físicas e mecânicas para uso geral, como concretos não estruturais.

Lima (1999) afirma que os agregados reciclados de RCD apresentam grande variação em suas propriedades, dependendo da composição dos resíduos, dos equipamentos usados no processamento, da granulometria etc.



#### **4. CONCLUSÃO**

A reciclagem de resíduos gerados pela construção civil consiste em um importante aspecto de sustentabilidade, considerando os aspectos econômicos, ambientais e sociais envolvidos, possibilitando agregar valor comercial ao resíduo e reduzindo os impactos resultantes da disposição do mesmo. A transformação dos resíduos em novos materiais de construção permite também a utilização racional dos insumos de construção, permitindo maior eficiência de utilização e redução da necessidade de matérias primas convencionais.

Os agregados reciclados apresentaram-se mais baratos quando comparados com os agregados naturais convencionais. Ressalta-se que a utilização destes é permitida e padronizada por Normas Técnicas Brasileiras.

Diante deste panorama, considera-se que a utilização do agregado reciclado em substituição ao natural no concreto geopolimérico em uma obra de pavimentação rodoviária levaria a uma economia considerável. Vale salientar que a utilização pavimentos compostos com agregados reciclados é técnica e economicamente viável, além de trazer uma significativa contribuição ambiental, auxiliando na redução do consumo de matérias primas naturais e reutilizando resíduos gerados por construções e demolições.

#### **5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. DAVIDOVITS, J., "30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications", Market Trends and Potential Breakthroughs", Keynote Conference on Geopolymer Conference 2002, Melbourne, Australia, 2002.
2. RANGAN, B. V., PAN, Z., SNAJYAN, J. G., "An investigation of the mechanisms for strength gain or loss of geopolymer mortar after exposure to elevated temperature", J. Mater Sci. 44, 1873-1880, 2009.
3. SILVA, A. C. R. Comportamento do concreto geopolimérico para pavimento sob carregamento cíclico. 2006. 184p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, 2006.
4. DUXSON, P., "The Structure and Thermal evolution of Metakaolin Geopolymers", Tese de Doutorado em Filosofia da Engenharia, Universidade de Melbourne. Austrália, fevereiro, 2006.
5. SILVA, F.J. Reforço e Fratura em Compósitos de Matriz Alkali-ativada. 269 p. Tese de Doutorado em Ciências dos Materiais – Instituto Militar de Engenharia (IME) – Rio de Janeiro, 2000.
6. LIMA, J. A. R. Proposição de diretrizes para produção e normalização de resíduo de construção reciclado e de suas aplicações em argamassas e concretos. São Carlos, 1999. 246p. Dissertação (mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

#### **6. AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao CNPQ, CAPES e PROPESP da UFPA pelo apoio financeiro.

# ANÁLISE COMPARATIVA DE PÓS DA LIGA RECICLADA $Al_{91}Fe_4Cr_3Ti_2$ FORMADORA DE FASE QUASICRISTALINA OBTIDOS EM EQUIPAMENTOS DE ATOMIZAÇÃO A GÁS DISTINTOS

L. Micheloti<sup>1</sup>, C.S. Kiminami<sup>1,2</sup>, A. P. M. de Araújo<sup>2</sup> e P. Gargarella<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luis Km 235, 13565-905, São Carlos, Brasil

<sup>2</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luis Km 235, 13565-905, São Carlos, Brasil

\*Autor correspondente: leandro\_michelotti@hotmail.com

**PALAVRAS-CHAVE:** quasicristais; atomização; solidificação rápida; reciclagem de alumínio.

## 1. INTRODUÇÃO

Ligas quasicristalinas a base de alumínio são ligas leves de elevada resistência mecânica e ao desgaste, promissoras principalmente em aplicações em altas temperaturas. A fase quasicristalina em ligas a base de alumínio pode ser precipitada em uma matriz dúctil da fase  $\alpha$ -Al durante solidificação rápida por técnicas como melt spinning e atomização a gás [1-2]. Comumente essas ligas são produzidas a partir de elementos químicos de elevada pureza. Sabe-se do potencial da reciclagem de latas de alumínio para produção da liga  $Al_{91}Fe_4Cr_3Ti_2$  formadora de fase quasicristalina [3].

O objetivo do presente trabalho foi produzir pó da liga reciclada  $Al_{91}Fe_4Cr_3Ti_2$  através de atomização a gás em dois equipamentos diferentes, comparando o rendimento, a microestrutura e formação de fases e correlacionando com os parâmetros de processo.

## 2. METODOLOGIA

A matéria prima utilizada consistiu no corpo de latas de alumínio, sendo fundidas e sofrendo ajuste de composição com a adição de Fe, Cr e Ti. A composição medida por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi  $Al_{92,6}Fe_{3,6}Cr_{2,4}Ti_{1,4}$  que é bem próximo do valor nominal teórico ( $Al_{91}Fe_4Cr_3Ti_2$ ). Os detalhes do processo de obtenção dos lingotes pode ser verificado na referência [3].

Os métodos de atomização empregados para produzir os pós metálicos baseou-se na utilização do equipamento de Atomização a gás/Conformação por Spray presente no Lab. de Fundição e o Gas Atomiser HERMIGA 75/5VI(EAC) de marca PSI localizado no Lab. de Atomização e Revestimento, ambos disponíveis no DEMa/UFSCar.

No equipamento de Conformação por Spray a temperatura de vazamento utilizada foi 725°C e o vazamento ocorreu em um cadinho de grafite (situado no topo da câmara do atomizador), pré-aquecido a uma temperatura superior a 900°C para evitar queda de temperatura no metal líquido a ser atomizado. No equipamento Gas Atomiser HERMIGA 75/5VI(EAC) a temperatura de vazamento utilizada foi de 870°C.

Dentro da câmara, o metal líquido escorre através de um nozzle e o fluxo de metal líquido durante a descida é pulverizado por jatos de gás inerte localizado na base do cadinho. O gás transforma o metal líquido em gotas, que são impelidas em direção à base do forno, resfriando-se rapidamente durante o voo e transformando-se assim em pó [3].

No processo de atomização com o equipamento de Conformação por Spray, foi utilizado gás nitrogênio e a pressão aplicada de atomização foi de 10 Bar, porém durante o vazamento foi observada uma queda da pressão para o valor de 3,5 Bar. O processo de atomização nesse caso ocorreu ao ar. Já no Gas Atomiser HERMIGA 75/5VI(EAC) a pressão de atomização aplicada foi de 40 Bar e o processo foi realizado em atmosfera de argônio.

Os pós coletados por ambos os processos foram separados por faixas granulométricas (500 $\mu$ m, 180-250 $\mu$ m, 106-180 $\mu$ m, 75-106 $\mu$ m, 45-75 $\mu$ m, 32-45 $\mu$ m e <32 $\mu$ m) utilizando o equipamento de ultrassom automático com peneiras Haver EML Digital Plus. As diferentes faixas granulométricas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS e, além disso, foi feita também análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) utilizando taxa de aquecimento e de resfriamento de 40 K/min, com ensaio realizado em atmosfera de argônio.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

Como visto na figura 1, verifica-se que o equipamento Gas Atomiser HERMIGA 75/5VI(EAC) produziu pós de granulometria mais fina e com morfologia mais esférica quando comparado ao equipamento de Conformação por Spray.

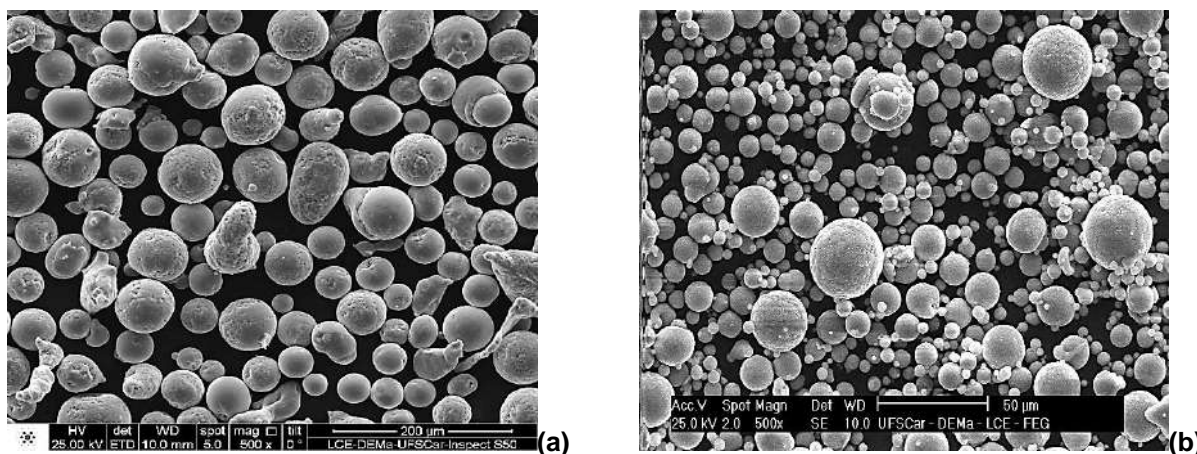


Figura 1: Análise de MEV das partículas de pó de faixa granulométrica inferior a 32 $\mu$ m obtidos pelo equipamento de Conformação por Spray em (a) e pelo HERMIGA em (b).

Além disso, observou-se um maior rendimento do atomizador HERMIGA quando comparado ao de Conformação por spray, produzindo uma quantidade elevada de pó de granulometria inferior a 106  $\mu$ m conforme é mostrado na Figura 2. Esse resultado se deve, principalmente, a maior pressão de atomização utilizada que resultou na produção total de 2,12kg de pó, enquanto o equipamento de Conformação por Spray produziu apenas 211,0g. Verifica-se que a maior fração de pós para o atomizador Hermiga fica entre 45 e 106  $\mu$ m (~1400g), enquanto que para o equipamento de Conformação por spray, a maior fração é >106  $\mu$ m (114g).

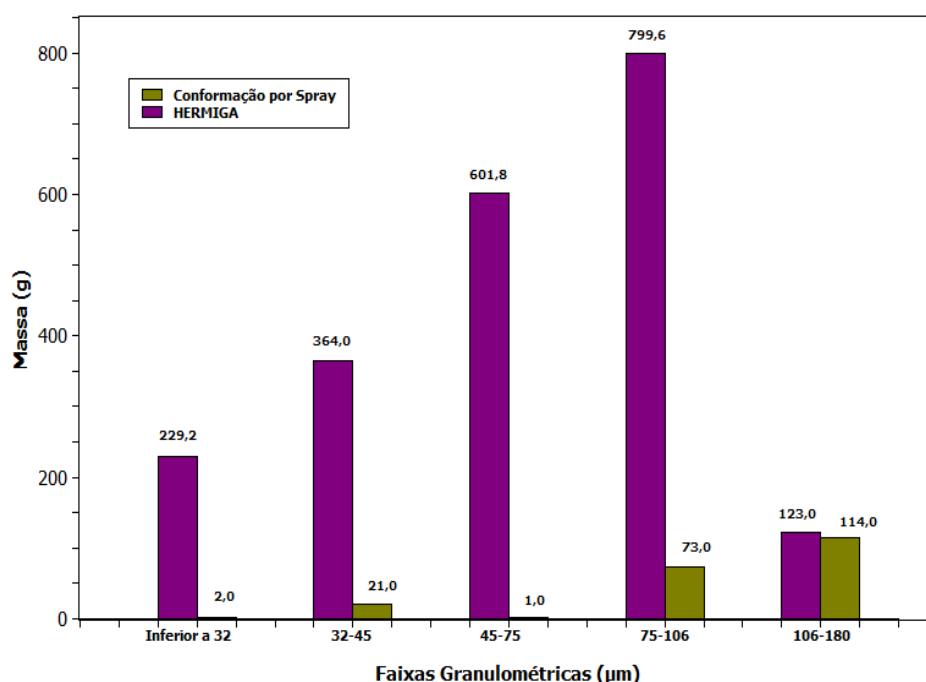


Figura 2: Gráfico de massas comparativo das faixas de pó obtidas pelo equipamento de Conformação por Spray e pelo HERMIGA.

Espera-se que os pós obtidos pelo Gas Atomiser HERMIGA 75/5VI(EAC) também apresentem uma maior fração da fase quasicristalina, o que poderá ser verificado após finalização das análises de MEV, DSC e DRX em andamento.

#### 4. CONCLUSÃO

Através deste trabalho, foi possível comprovar a viabilidade da utilização de matéria prima reciclada para a produção de pós da liga  $Al_{91}Fe_4Cr_3Ti_2$  formadora de fase quasicristalina; além de que as características dos pós são fortemente afetadas pelos parâmetros de processo empregados, onde o equipamento HERMIGA apresentou maior capacidade de produzir quantidades elevadas de pós de granulometria fina e morfologia esférica, quando comparado ao equipamento de Conformação por Spray, principalmente pela maior pressão de atomização deste equipamento.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]P. Gargarella, Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- [2]P. Gargarella, A. Almeida, R. Vilar, C.R.M. Afonso, C.T. Rios, C. Bolfarini, W.J. Botta, C.S. Kiminami, ScriptaMaterialia, 61 (2009) 709-712.
- [3] Michellotti, L. ;Kiminami, C. S. ; BASTOS, V. G. ; Gargarella, P. . Produção de pó de liga de alumínio formadora de fase quasicristalina a partir de matéria prima reciclada. In: CBECIMAT 2016, 2016, Natal. AnaisCBECIMAT 2016, 2016.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa/UFSCar) pelas análises de EDS, MEV e DRX executadas neste trabalho e agradecemos também ao CNPQ (Projeto Universal n. 400834/2016-2) e a FAPESP (projeto temático n. 2013/05987-8) pelo suporte financeiro.



## EFEITO DO ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL NA DUREZA DA LIGA DE AL-ZN-MG OBTIDA POR SQUEEZE CASTING

N.M. MARINHO<sup>1</sup>

A.C. ANJOS<sup>2</sup>

R.L.A. SILVA<sup>3</sup>

C.S. TORRES<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Eng. de Materiais, graduando, Faculdade de Engenharia de Materiais, UNIFESSPA, Marabá, PA, Brasil. noele30@unifesspa.edu.br

<sup>2</sup> Eng. de Materiais, graduando, Faculdade de Engenharia de Materiais, UNIFESSPA, Marabá, PA, Brasil. alancunha14@hotmail.com.

<sup>3</sup> Eng. de Materiais, graduando, Faculdade de Engenharia de Materiais, UNIFESSPA, Marabá, PA, Brasil. raelly\_rte@hotmail.com.

<sup>4</sup> Eng. Metalúrgica, Dra. Professora, Faculdade de Engenharia de Materiais, UNIFESSPA, Marabá, PA, Brasil. camila.torres@unifesspa.edu.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** alumínio; tratamento térmico; envelhecimento; dureza.

### 1. INTRODUÇÃO

As ligas do sistema Al-Zn-Mg são materiais estruturais de grande resistência e de pouco peso, que são utilizadas na fabricação de eixos de transmissão em componentes da indústria ferroviária [1-3]. Porém, alguns defeitos de fundição como porosidade e rechupe são formados durante a solidificação [4]. O processo de *squeeze casting* consiste na aplicação de pressão sobre o metal durante a solidificação, o que irá garantir uma peça com maior densidade do que o fundido convencional [5].

Assim como as ligas de Al-Cu, as ligas de Al-Zn-Mg são ligas endurecíveis por precipitação, ou seja, mediante tratamento térmico controlado em condições específicas, geralmente de solubilização e envelhecimento, apresentam ganhos significativos de dureza [6]. Assim, a resistência mecânica da liga é aumentada através de barreiras mecânicas geradas pelas partículas de precipitados, causando restrições ao movimento das discordâncias [7].

Os tratamentos térmicos das ligas de alumínio baseiam-se na variação da solubilidade dos elementos microestruturais presentes em sua matriz. O controle da solubilização e do envelhecimento é conseguido por meio da relação existente entre a temperatura e a solubilidade das fases presentes na liga, onde a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura até a temperatura *solidus*, sendo assim possível controle da formação e distribuição das fases precipitadas que estão diretamente relacionadas às propriedades mecânicas do material [7].

O presente trabalho tem por finalidade estudar a influência do tratamento térmico de envelhecimento artificial na dureza da liga Al-5Zn-2,5Mg obtida pelo processo de *squeeze casting*.

### 2. METODOLOGIA

A liga de alumínio comercial 5052 com composição química (% em peso) de Al – 2,5%Mg – 0,40%Fe – 0,35%Cr – 0,10%Cu – 0,10%Mn – 0,10%Zn – 0,15%Outros, foi selecionada para o presente estudo, à esta liga foi adicionado 5% em peso de Zn para promover a formação de fases endurecedoras.



A liga foi fundida em forno de resistência elétrica, marca Jung. Após a temperatura atingir a temperatura de vazamento correspondente a 6% de superaquecimento a liga foi vazada em lingoteira de aço. A pressão foi carregada por uma prensa hidráulica semi-automática com capacidade de 100 toneladas. A pressão aplicada e a temperatura da matriz foram de 150 MPa e 300°C, respectivamente.

O lingote da liga Al-Zn-Mg obtido foi cortado e submetido ao tratamento térmico T6, que compreendeu três etapas sucessivas: aplicação de um tratamento de solubilização a 465°C por 2 horas, têmpera em água e envelhecimento a 120°C por 2 h, 4 h, 6 h e 8 h.

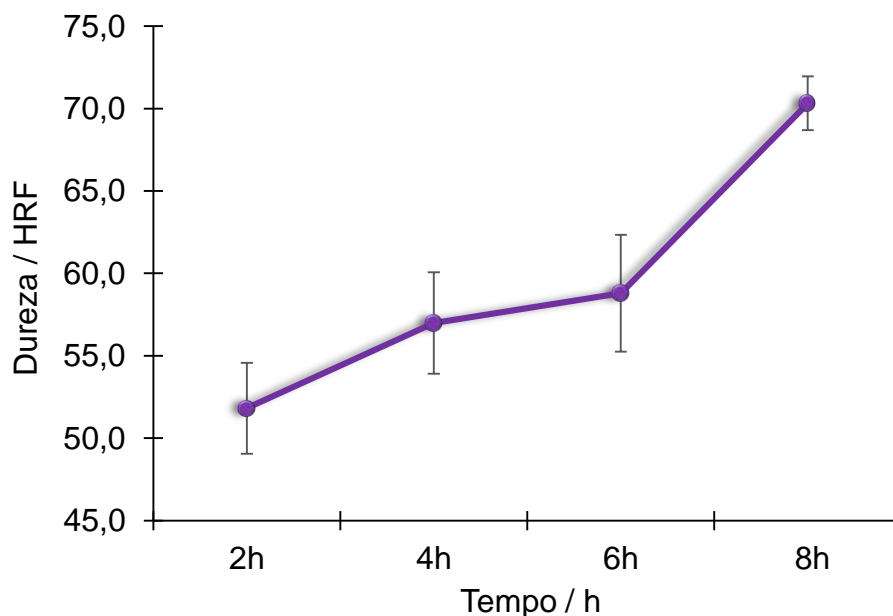
Para avaliar as modificações resultantes do tempo de envelhecimento na dureza da liga, utilizou-se um durômetro do tipo Rockell da marca Pantec, e escala F (HRF). Os ensaios foram realizados com base na norma *NBR NM-146-1:1998* [8].

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A escolha da temperatura de envelhecimento foi baseada no menor tempo para que se pudesse observar o crescente aumento da dureza, além da economia energética proporcionada pela utilização de uma temperatura mais baixa durante o tratamento.

A Figura 1 apresenta os valores de dureza obtidos após o tratamento térmico.

**Figura 1 – Efeito do tempo de envelhecimento na dureza da liga Al-Zn-Mg**



Fonte: Autor (2018)

As amostras envelhecidas na temperatura de 120°C apresentaram um aumento progressivo de dureza, porém consideravelmente bom em relação ao curto tempo total de envelhecimento. Analisando a Figura 1 podemos observar que a amostra envelhecida por 8 horas apresentou o maior valor de dureza (70,3 HRF).

O zinco quando adicionado em uma faixa de 0,5 a 12% em peso, em conjunto com o magnésio formam o composto  $MgZn_2$  por meio do resfriamento em água fria, resultando no aumento contínuo das propriedades mecânicas do material, formando

uma segunda fase que consiste em precipitados muito pequenos e dispersos dentro da matriz restringindo o movimento das discordâncias [9].

#### 4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que o tratamento térmico de envelhecimento tem real influência na dureza da liga Al-Zn-Mg, onde a maior eficiência apresentada pela amostra solubilizada e envelhecida por 8 horas está associada à combinação entre as taxas de difusão e de nucleação existentes na temperatura do tratamento.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5.1.: FAN, C. H.; CHEN, Z. H.; HE, W. Q.; CHEN, J.H.; CHEN, D. Effects of the casting temperature on microstructure and mechanical properties of the squeeze-cast Al-Zn-Mg-Cu alloy. **Journal of Alloys and Compounds**. China, p. 1, 29 de março, 2010.

5.2.: CHAO, P. Z.; TSUCHIDA, T. Effect of fabrication conditions and Cr, Zr contents on the grain structure of 7075 and 6061 aluminum alloys. **Materials Science and Engineering: A**. China, p. 1, 15 de janeiro, 2009.

5.3.: LIU, D.; ATKINSON, H. V.; KAPRANOS, P. Microstructural evolution and tensile mechanical properties of thixoformed high performance aluminium alloys. **Materials Science and Engineering: A**. China, p. 1, 25 de novembro, 2003.

5.4.: CHADWICK, G. A.; YUE, T. M. Principles and Applications of Squeeze Casting. **Metals and materials**. China, 1989.

5.5.: BALDAM, R. L.; VIEIRA, E. A. **Fundição – Processos e Tecnologias Correlatadas**. 2ª edição, São Paulo: Érica, 2014.

5.6.: BARBOSA, C. **Metais não ferrosos e suas ligas – Microestrutura, propriedades e aplicações**. 1 ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2014.

5.7.: OLIVEIRA, R. G. G. **Tratamento térmico de uma liga Al-Si-Mg-Mn**. Dissertação apresentada ao programa de mestrado integrado em engenharia metalúrgica e de materiais. Portugal. Porto, 2012.

5.8.: GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaaios dos materiais**. 2 ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2013.

5.9.: ASM HANDBOOK. **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. Volume 4. USA - Ohio: Materials Park, 1992.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da UNIFESSPA, da Faculdade de Engenharia de Materiais (FEMAT) e da DAIE/PROEX.

# MAPEAMENTO DOS PROCESSOS DE TOMADA DE DECISÃO NA SELEÇÃO DE MATERIAIS METÁLICOS

B.C.F., Pereira<sup>1</sup>

B.S., Oliveira<sup>2</sup>

D.R., Leiva<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduanda em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. beatriz.cfb@gmail.com.

<sup>2</sup> Engenheiro de Materiais, Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil. brauliosalumao@gmail.com.

<sup>3</sup> Engenheiro de Materiais, Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil. daniel.leiva@ufscar.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** Seleção de Materiais; Metais; Bibliometria.

## 1. INTRODUÇÃO

Com o crescente número de materiais, seus processos e variedade de propriedades que atingem, torna-se cada vez mais complexo o processo de escolha do material mais adequado a uma aplicação<sup>(1)</sup>. Vários algoritmos de auxílio à tomada de decisão multicritério visam diminuir o risco na seleção de materiais<sup>(2)</sup>.

Dado o grande volume de informação, indicadores bibliométricos podem ser elaborados para facilitar a análise de uma área científica a partir de publicações relacionadas à mesma, através de softwares que tornam o trabalho semiautomático<sup>(3)</sup>. A representação espacial, através de redes ou mapas, facilita a compreensão do tema pela relação entre seus elementos, como palavras-chave, autores, instituições, etc.<sup>(4)</sup>.

O objetivo deste trabalho é avaliar os métodos de tomada de decisão, cases e aplicações em seleção de materiais metálicos através da elaboração de indicadores bibliométricos em artigos indexados na *Web of Science*. Inicialmente, foram estudados algoritmos independentemente da classe de materiais, e as relações com os metais, seus estudos de caso e aplicações são apresentados através de redes.

## 2. METODOLOGIA

A recuperação dos registros de artigos publicados para a amostra utilizada nesta pesquisa foi realizada segundo a expressão de busca apresentada na Tabela 1, aplicada na *Web of Science* no dia 17/01/2018.

**Tabela 1 – Estratégia de busca para recuperação dos registros de artigos**

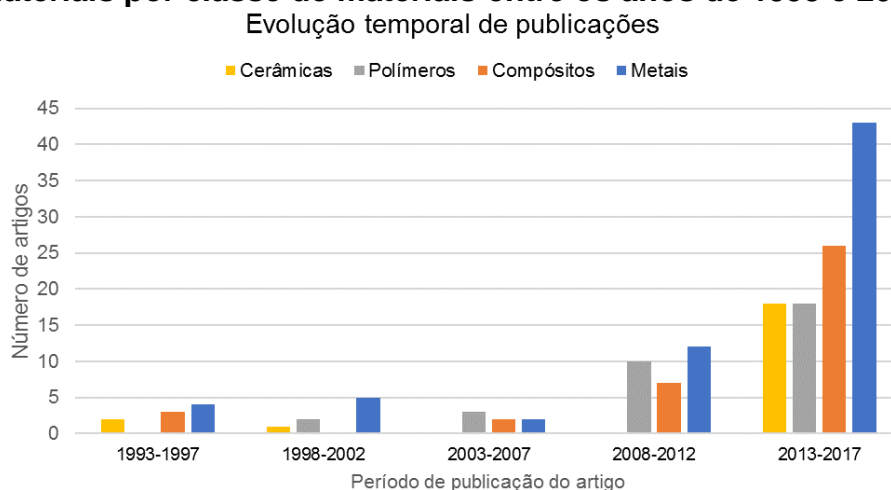
ETAPA	EXPRESSÃO DE BUSCA
#1	Tópico: "MADM" or "MCDM" or "decision* mak*" or "decision* criteria"
#2	Tópico: "material* design" or "material* selection" or "material* choice"
#3	#1 AND #2

Os registros foram importados no software VantagePoint para os tratamentos bibliométricos, através do agrupamento de termos em comum e criação de listas e matrizes entre as variáveis escolhidas para análise. As representações gráficas foram elaboradas com auxílio dos softwares Microsoft Excel e VOSViewer.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

Foram recuperados 345 artigos relacionados ao tema. A evolução temporal das publicações pela classificação de materiais realizada é apresentada na Figura 1.

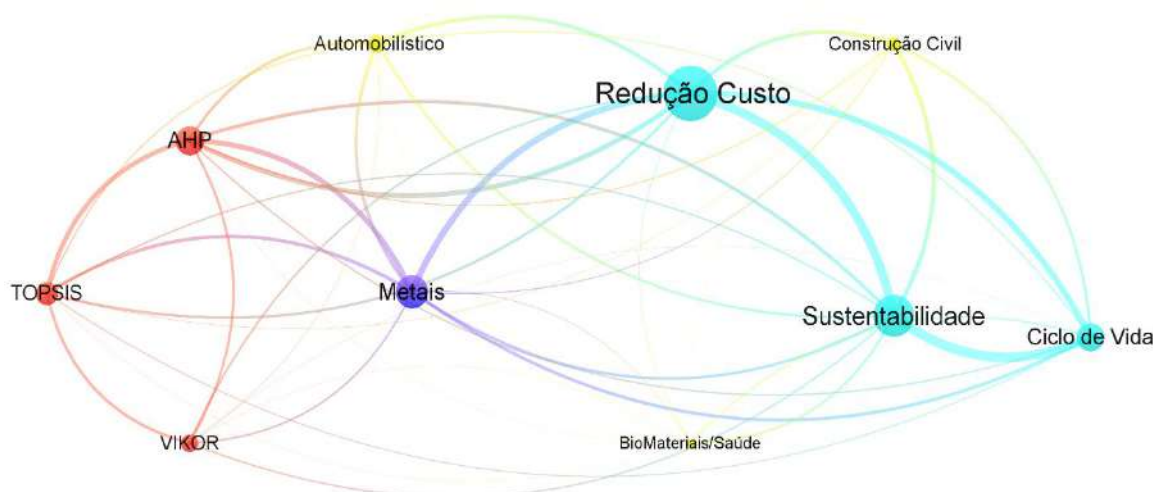
**Figura 1 - Publicações em métodos de tomada de decisão em Seleção de Materiais por classe de materiais entre os anos de 1993 e 2017**



Nota-se um crescimento geral e expressivo de publicações no período, especialmente relacionadas à seleção de materiais metálicos, e na última década. Com o advento de técnicas computacionais mais modernas, algoritmos mais robustos são utilizados para resolução de problemas mais complexos de seleção.

A Figura 2 apresenta a rede dos principais termos classificados citados nos títulos, palavras-chave e resumos das publicações, e a relação entre os mesmos. O tamanho dos nodos representa o número de publicações classificadas no quesito enquanto a espessura das linhas, o número de documentos relacionados entre si. A classificação “metais” ocupa uma posição central na rede por estar relacionada a todos os termos enquanto a distância em relação a mesma representa os termos com maior ou menor aderência.

**Figura 2 – Rede de citação de termos relacionados a metais: métodos de tomada de decisão (vermelho), aplicações (amarelo) e cases (azul claro)**



Os cases com densidade expressiva de publicações são os de redução de custo, sustentabilidade e ciclo de vida, também na mesma ordem de importância em relação aos materiais metálicos. Essa representação aponta um indício de preocupações voltadas para produção verde, embora sem perda de competitividade por aumento de custo, independente da classificação dos materiais.

Os principais mercados de aplicação focados no uso de decisão multicritério para seleção de materiais metálicos são automobilístico, de construção civil e de saúde / biomateriais. Entende-se que os principais motivos em comum nesses casos sejam relacionados a custos e ao risco que uma seleção inadequada possa apresentar.

Entre os métodos de tomada de decisão multicritério mais utilizados se destacaram AHP, VIKOR e TOPSIS. O grande número de relações entre os mesmos evidencia que, normalmente, são utilizados dois ou mais algoritmos com o objetivo de reduzir riscos e comprovar a escolha correta da opção selecionada. No caso dos materiais metálicos, o método AHP se destaca, o que também ocorre para problemas em que a redução de custo se mostra como crítico. Espera-se que com recursos computacionais, problemas mais complexos de seleção sejam tratados, o que poderá representar um aumento de publicações no tema em futuro próximo.

#### 4. CONCLUSÃO

Conclui-se que a preocupação com a minimização de erros na tomada de decisão em seleção de materiais possui interesse crescente, evidenciado pelo crescimento de publicações na última década. Os métodos AHP, TOPSIS e VIKOR figuram como os principais algoritmos de tomada de decisão na seleção de materiais metálicos, muitas vezes aplicados em conjunto, para comparações. Os temas de redução de custo, sustentabilidade e ciclo de vida dos materiais são os estudos de caso mais recorrentes e estão relacionados, principalmente, aos mercados automobilístico, de construção civil e de biomateriais / saúde.

A metodologia empregada pode também, de acordo com o interesse, avaliar outras classes de materiais, bem como cases, necessidades e mercados específicos. Dessa maneira, visa contribuir para maior assertividade na escolha de algoritmos adequados de acordo com requisitos, aplicação e classe de materiais.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Ashby, M.F.; Bréchet, Y.J.M.; et al. Selection strategies for materials and processes. **Materials and Design**, v. 25, n. 1, p. 51–67, 2004.
- 2 Chatterjee, P.; Chakraborty, S. Material selection using preferential ranking methods. **Materials and Design**, v. 35, p. 384–393, 2012.
- 3 Hottenrott, H.; Thorwarth, S. Scientific Productivity. **Kyklos**, v. 64, n. 4, p. 534–555, 2011.
- 4 Börner, K.; Theriault, T.N.; et al. Mapping Science Introduction: Past, Present and Future. **Bulletin of the Association for Information Science and Technology**, v. 41, n. 2, p. 12–16, 2015.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a PIBIC/CNPq, CAPES, PPGCEM/UFSCar e NIT/Materiais.



# **AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA DO AÇO ABNT 4140 NO PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR DESCARGAS ELÉTRICAS**

D.L.V, Daniel<sup>1</sup>  
E.R, Silva<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduanda em Engenharia de Materiais/CEFET-MG, graduanda, CEFET-MG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, damarisviana4@gmail.com.

<sup>2</sup> Matemático/UNI-BH, doutorado, CEFET-MG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, ernanerodrigues@gmail.com .

**PALAVRAS-CHAVE:** EDM; Nitretação por Descargas Elétricas; implantação iônica; aço ABNT 4140; deformação plástica.

## **1. INTRODUÇÃO**

A usinagem por descargas elétricas (EDM) é um processo de usinagem não convencional muito utilizado para a confecção de matrizes e moldes metálicos, esse consiste na retirada de material da superfície do condutor por meio de descargas elétricas.

Ele é um mecanismo de remoção do material feito, primeiramente, pelo uso de energia elétrica e modificado internamente para energia térmica. A energia térmica gera um canal de plasma entre o catodo e o anodo com temperaturas que variam de 8000 a 10000 K, para diferentes pulsos de corrente, iniciando o aquecimento e a fusão na superfície.<sup>1</sup>

O bombardeamento de elétrons ou íons na matriz da peça além de provocar a retirada do material por sublimação, promove a formação de cavidades profundas, que posteriormente com o uso constante da peça pode alterar algumas propriedades tribológicas.

O processo de Nitretação por Descargas Elétricas (NDE) é uma adaptação do processo EDM com o de tratamento superficial, os quais ocorrem ao mesmo tempo e no mesmo equipamento, utilizando um fluido dielétrico a base de uma solução aquosa contendo nitrogênio.

Nitretação é um processo termoquímico, aplicado a substratos metálicos (geralmente ferrosos), em que o nitrogênio é introduzido na superfície até certa profundidade formando nitretos de alta dureza, que alteram as propriedades de dureza superficial, resistência à fadiga, desgaste e corrosão do material.<sup>2</sup>

A nitretação é um método muito utilizado para aumentar a resistência ao desgaste por deslizamento de superfícies metálicas de moldes e matrizes, pois este é uma forma de endurecimento superficial. A nitretação a plasma é a mais utilizada devido as suas reações que não ocorrem apenas na superfície mas também na subsuperfície, melhorando algumas propriedades do material.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da distorção na rede cristalina causada pela deformação plástica nas amostras de aço ABNT 4140, para a difusão do nitrogênio pelo processo de Nitretação por Descargas Elétricas. Os testes foram realizados no equipamento de EDM com algumas modificações.

## **2. METODOLOGIA**

O trabalho está sendo desenvolvido com amostras de aço ABNT 4140 que foram submetidos a nitretação por descargas elétricas, esse aço foi utilizado como eletrodo peça por apresentar potencial para nitretação, isso foi analisado por meio da composição química do aço apresentada na tabela 1, no qual verifica a presença de elementos formadores de nitretos, como molibdênio, cromo e alumínio.

**Tabela 1 - Composição química em % de peso do aço ABNT 4140**

ELEMENTO	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	Al
% em peso	0,39	0,84	0,025	0,031	0,29	0,96	0,19	0,031

*Fonte: SANTOS (2013)*

## **2.1. MATERIAIS DO ELETRODO PEÇA E FERRAMENTA**

Os seis corpos de provas foram confeccionados por processo de usinagem convencional de fresagem a partir de uma barra trefilada de aço ABNT 4140, as amostras têm formato retangular e dimensão de 10 mm de lado.

O material adotado para a confecção do eletrodo ferramenta foi o cobre eletrolítico e grafita, confeccionado no formato prismático com dimensões de 25x30x50 por processo de usinagem convencional de fresagem.

## **2.2. FLUIDO DIELÉTRICO**

O fluido dielétrico é uma solução de água deionizada e uréia, esse será preparado para a aplicação na cuba auxiliar adaptada na máquina de eletroerosão.

## **2.3. PRENSA MECÂNICA**

As amostras serão deformadas por compressão em uma prensa mecânica com 10, 20, 30, 40, 50% de deformação.

## **2.4. EQUIPAMENTO DE USINAGEM POR DESCARGAS ELÉTRICAS**

O procedimento foi realizado em um equipamento de EDM por penetração adaptado com tratamento superficial por soluções de uréia, que possui um potencial corrosivo, portanto foi colocada uma cuba eletrolítica de aço inoxidável dentro da cuba principal da EDM. Foram selecionados alguns parâmetros de acordo com o catálogo do fabricante.

## **2.5. METALOGRAFIA**

Após a NDE as amostras serão preparadas por técnicas metalográficas, por meio do embutimento com resinas epóxi termo-endurecível e por lixamento manual com lixas com diferentes mesh. Será realizado o polimento com pasta de diamante, pano metalográfico e o ataque químico com Nital 2%. Esses procedimentos visam a formação de micrografias que serão avaliadas por um microscópio óptico e MEV, para analisar as medições das espessuras das zonas refundidas (ZR) e zonas afetadas pelo calor (ZAC).

## 2.6. MICRODUREZA E NANODUREZA

A análise de dureza das camadas ZR e ZAC e também do substrato será feita por ensaios de microdureza Vickers e Knoop, por meio de um microdurômetro.

## 2.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Essa técnica será realizada para analisar a presença de nitretos de ferro. Se for necessário avaliar a camada mais externa da amostra, serão feitas análises de DRX de baixos ângulos segundo parâmetros das especificações técnicas.

## 2.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Essa técnica será utilizada para determinar o perfil de concentração do nitrogênio na superfície das amostras nitretadas por EDM.

## 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

O trabalho está em estágio inicial, portanto espera-se com a pesquisa adquirir dados sobre a influência da distorção da rede cristalina no processo NDE do aço ABNT 4140. Além de obter informações que auxiliem na elucidação do fenômeno de implantação iônica de nitrogênio no processo NDE, espera-se um aumento da dureza e uma camada nitretada mais profunda.

## 4. CONCLUSÃO

O desenvolvimento da pesquisa ainda é inicial, mas é possível estimar algumas considerações a respeito do processo NDE. A nitretação é realizada em tempos muito curtos, as operações de usinagem ocorrem simultaneamente à nitretação e contém equipamentos de baixo custo e fácil manuseio.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5.1.: SANTOS, F. R. **Nitretação por EDM do aço ABNT 4140**. 2013. 109f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

5.2.: SILVA, F. J. **Erosão, Corrosão, Erosão-Corrosão e Cavitação do aço ABNT 8550 Nitretado a Plasma**. 2008. 252f. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

# RECICLAGEM QUÍMICA DE PLÁSTICOS PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS

Primeiro Autor (E.C.L, Silva)<sup>1</sup>  
Primeiro Coautor (A.V, Duarte)<sup>2</sup>  
Segundo Coautor (E.A.O, Melo)<sup>3</sup>  
Terceiro Coautor (I.L.L, Filgueiras)<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduanda em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Cariri (UFCA), Juazeiro do Norte, Ceará, Brasil. ellencristine.designtec@gmail.com

<sup>2</sup> Graduanda em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Cariri (UFCA), Juazeiro do Norte, Ceará, Brasil. avasconcelosduarte@hotmail.com

<sup>3</sup> Graduanda em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Cariri (UFCA), Juazeiro do Norte, Ceará, Brasil. edilanya\_13@hotmail.com

<sup>4</sup> Graduando em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Cariri (UFCA), Juazeiro do Norte, Ceará, Brasil. italoocrato2011@hotmail.com

**PALAVRAS-CHAVE:** pirólise; reciclagem química; óleo combustível.

## 1. INTRODUÇÃO

Uma das maiores preocupações em todo planeta incluindo pesquisadores e cientistas é a grande geração de resíduos sólidos urbanos, considerando que as formas de reciclagem podem não mais surtir o mesmo efeito (AIRES et al., 2003). Dessa forma, o interesse pelo estudo da pirólise surgiu por conta da necessidade de se conhecer mais sobre a técnica, sendo fundamental conhecer os materiais poliméricos, aplicar a técnica de forma experimental e avaliar a eficiência do processo.

O descarte inadequado desses resíduos contribui para a degradação ambiental e oferece riscos à saúde pública, tornando urgente a busca por alternativas para minimizar o lixo urbano sem afetar as pessoas e o meio ambiente. Tem-se, portanto, a técnica da pirólise que é um método onde há uma ruptura da estrutura molecular original de um determinado composto pela ação do calor em um ambiente com pouco ou nenhum oxigênio (MORAES et al., 2015), onde comumente é considerada eficiente e autossustentável para tratamento dos resíduos, utilizando pouca energia externa, o que torna o processo mais economicamente viável e prático (AIRES, 2003).

É necessário salientar que esse trabalho tem sua relevância social, no que concerne a minimização dos impactos ambientais causados pelos resíduos plásticos, que por sua estruturação, apresentam resistências a degradação. Sendo assim, o presente trabalho tem por objetivo analisar o processo de pirólise como uma forma eficiente de gerenciamento dos resíduos plásticos e seus benefícios para o meio ambiente, além de descrever esse método que também pode transformar esses resíduos em subprodutos capazes de gerar energia.

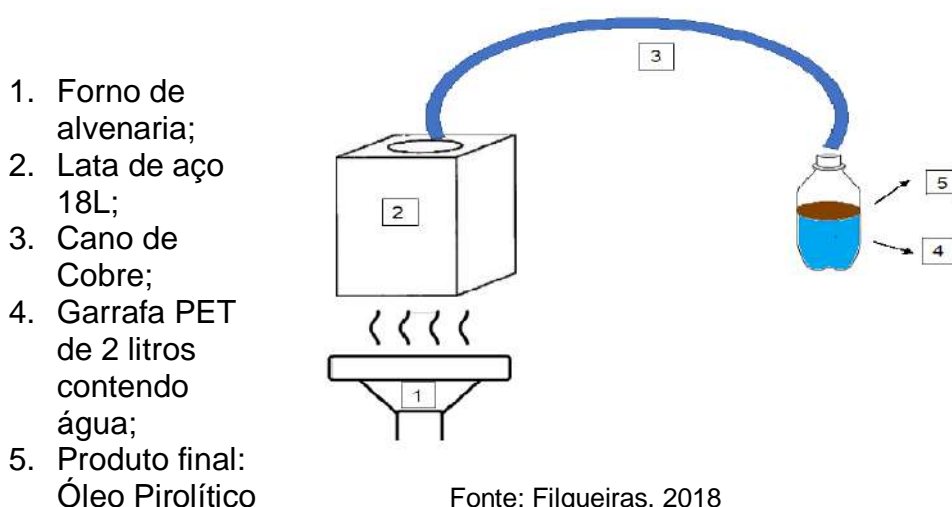
## 2. METODOLOGIA

Para o processo de pirólise foram utilizados plásticos oriundos do descarte de residências particulares e como os materiais estavam contaminados, não foi necessário realizar qualquer tipo de higienização para bom funcionamento do processo. Foram utilizados 330 gramas de materiais constituído por polipropileno (PP) como vasilhames de hidratantes corporais e faciais e copos plásticos, 330 gramas de

materiais constituído por poliestireno (PS) como capas de cd's e recipientes de isopor, e 340 gramas de materiais constituído por polietileno (PE) como garrafa de agrotóxico; e recipiente de gel dental. Todos foram triturados com objetivo de diminuir o tamanho.

Como reator pirolítico, foi usado uma lata de aço de 18 litros e um forno de alvenaria a lenha para aquecer o reator (lata de aço de 18 litros) em temperaturas acima de 430°C, um termômetro para controlar a temperatura deste e uma balança de urano para pesagem do material. Um cano de cobre foi acoplado em cima, que servirá para levar os gases produzidos pela degradação do plástico até um recipiente contendo água (garrafa PET de 2 litros), sendo este o reservatório de água, que tem como objetivo condensar o gás e transformá-lo em líquido, ou seja, o óleo pirolítico composto por hidrocarbonetos. Ao final foi obtido 800 ml de óleo pirolítico, 100 gramas de coque e gás metano ( $\text{CH}_4$ ). Segue abaixo desenho ilustrativo do processo.

Figura 1: Desenho ilustrativo do processo de pirólise



### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como primeiro resultado da pirólise do resíduo plástico obteve-se 800 ml do óleo pirolítico que consiste numa combinação de hidrocarbonetos e apresenta uma coloração marrom escuro, bastante semelhante ao petróleo. Ele contém, porém, baixa concentração de oxigênio quando comparado com o óleo diesel. É importante ressaltar que o óleo pirolítico puro, obtido nesse processo, pode ser utilizado para geração de energia e, após uma destilação atmosférica, o mesmo poderá servir como matéria-prima para fabricação de combustíveis, de acordo com Gonçalves (2007).

Devido a queima de 1 kg de resíduos plásticos, obteve-se 100 gramas de carvão como subproduto, tendo um bom rendimento de 10% dos resíduos. Através da tabela 1, é possível estabelecer um comparativo entre as composições químicas dos carvões oriundos de diferentes fontes, na qual pode-se destacar uma pequena diferença entre os mesmos. Para o carvão de plástico existe a presença do elemento Al por exemplo, o qual não foi detectado para o carvão de madeira. Nesta perspectiva, o carvão de madeira possui elementos não encontrados na composição do plástico, como o Sn. Além disso, existe a presença de elementos em ambos os carvões que causam danos ambientais, contudo, como estes estão em ppm esse risco não é evidente. Por fim, como visto na tabela o único elemento que apresentou alto teor para esses carvões foi o Ca.



Tabela 1 - FRX das amostras de carvão de madeira e de plástico

	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Zr	Sm	Eu	Yb	Re	Os	Sr	Sn	Er
Carvão de Madeira	-	0.159 %	0.196 %	249.0 ppm	0.126 %	1.305 %	16.953 %	206.3 ppm	13.6 ppm	285.9 ppm	0.133 %	-	77.6 ppm	40.6 ppm	34.7 ppm	0.215 %	0.0 ppm	-	-	-	5.1 ppm	-	-	39.1 ppm	892.7 ppm
Carvão de Plástico	202.4 ppm	0.211 %	0.137 %	492.4 ppm	0.138 %	1.302 %	9.678 %	203.6 ppm	2.8 ppm	197.5 ppm	0.74 %	31.0 ppm	165.5 ppm	51.7 ppm	22.5 ppm	854.3 ppm	3.0 ppm	159.8 Ppm	256.9 ppm	0.0 ppm	4.2 ppm	1.0 ppm	-	-	-

Fonte: Filgueiras, 2018

Como terceiro subproduto gerado tem o gás metano (CH<sub>4</sub>), obtendo 100 gramas do mesmo. A partir da soma do quantitativo gerado de carvão e óleo (100 +800) respectivamente, acrescido a quantidade de gás (100g), pode-se concluir que esse processo é altamente eficiente, no que concerne ao aproveitamento de todo material gerado pela pirolise, pois com 1kg de plástico podemos obter 100% de rendimento de três novos produtos, todos estes capazes de ser utilizado para gerar energia. Reforçando a lei da conservação da massa ou Lei de Lavoisier, este coloca que “Numa reação química, que ocorre num sistema fechado, a massa total antes da reação é igual a massa total após a reação”.

#### 4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados em relação ao processo de pirólise do plástico para obtenção de subprodutos, pode-se concluir que a técnica experimental da pirólise utilizada, é um método eficaz de reciclagem química dos resíduos plásticos, que por suas características são de difícil degradação e seu descarte incorreto traz danos irreparáveis para o meio ambiente. Foi possível comprovar que este método é altamente eficiente e tem bom custo benefício, pois um quilo de plástico gerou uma quantidade considerável de três subprodutos, todos eles capazes de gerar energia.

Diante disso, podemos afirmar que a técnica da pirolise é um método de destinação muito adequado para o plástico, sem causar danos ao meio, gerar um óleo que poderá ser utilizado como combustível e ainda mais dois subprodutos, o gás metano e o carvão, que também podem funcionar como geradores de energia.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AIRES. Raquel Dias et al. **PIRÓLISE**. São Paulo 2003. Disponível em: <<http://observatorioambiental.iff.edu.br/publicacoes/publicacoes/cientificas/pirolise.pdf>>. Acesso em 22 jul. 2017.
2. GONÇALVES, Cecilia Korber. **Pirolise e Combustão de resíduos plásticos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007. Disponível em:<[www.teses.usp.br/dissertacao/Cecilia\\_K\\_Goncalves.pdf](http://www.teses.usp.br/dissertacao/Cecilia_K_Goncalves.pdf)>. Acesso em 27 jul. 2017.
3. MORAES. Luana Cristina Rodrigues et al. **Processo de pirólise para decomposição do lixo urbano**. Pesquisa e Ação v. 1, p. 130-138, jun. de 2015.

## BIOATIVIDADE DE VIDROS DO SISTEMA $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ COM ADIÇÕES DE $\text{P}_2\text{O}_5$ E $\text{SrO}$

Karen Cristiane Ribeiro (K.C., Ribeiro)<sup>1</sup>  
Francisco C. Serbena (F. C., Serbena)<sup>2</sup>  
Iolanda Justus Dechandt (I. J., Dechandt)<sup>3</sup>  
Gelson Biscaia de Souza (G. B., de Souza)<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física, Mestra, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná - Brasil. karen cristiane92@gmail.com.

<sup>2</sup> Departamento de Física, Doutor, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná - Brasil. E-mail. fserbena@uepg.br

<sup>3</sup> Departamento de Física, Mestra, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná - Brasil. E-mail. iolandafisica@gmail.com

<sup>4</sup> Departamento de Física, Doutor, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná - Brasil. E-mail. gbsou@yahoo.com.br

**PALAVRAS-CHAVE:** Biomateriais, bioatividade in vitro, hidroxicarbonato apatita

### 1. INTRODUÇÃO

O aumento na expectativa de vida tem levado a busca por materiais que possam melhorar a qualidade de vida. Dentre os materiais mais utilizados para tratamento de problemas no tecido ósseo, os vidros bioativos são os que possuem uma excelente resposta bioativa. A composição  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  (2N1C3S) é um dos poucos sistemas de vidro que apresenta cristalização homogênea no volume e também a sua composição é próxima do vidro Bioglass® 45S5, um dos materiais mais bioativos existentes. Neste trabalho o objetivo foi avaliar a bioatividade do sistema de vidros  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  com diferentes adições de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e adição de 10% em peso de  $\text{SrO}$ . O vidro  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  tem a composição muito próxima ao material mais bioativo, o Bioglass® 45S5, porém ele é pouco estudado e é um dos poucos que cristaliza no volume. A adição do óxido de estrôncio foi realizada a fim de estudar os efeitos dessas desse óxido na bioatividade dos vidros. Na literatura, o estrôncio como dopante tem sido apontado como favorável a formação da apatita, permitindo uma melhora na ligação dos osteoblastos e sua proliferação [1].

### 2. METODOLOGIA

As amostras de  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  com concentrações de 0%, 6% e 12% em peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e adição de 10% em peso de  $\text{SrO}$  foram preparadas pelo método de fusão no Laboratório de Propriedades Mecânicas de Superfície da Universidade estadual de Ponta Grossa e no Laboratório de Materiais Vítreos -LaMaV da Universidade Federal de São Carlos.

Os pós precursores foram secos em estufa a 100°C por 12 horas, pesados e colocados em moinho por 30 minutos. Em seguida foram levados ao forno em cadinhos de platina a 1400°C por três horas, vertidos por três vezes em Após a fusão, foram recozidos por duas horas à 455° C para alívio de tensões residuais e resfriados a temperatura ambiente a uma taxa de 2°C por minuto.

Para a análise da bioatividade dos vidros utilizamos uma solução de fluido corpóreo simulado (SBF) segundo a proposta de Kokubo (20016) [2, 3,

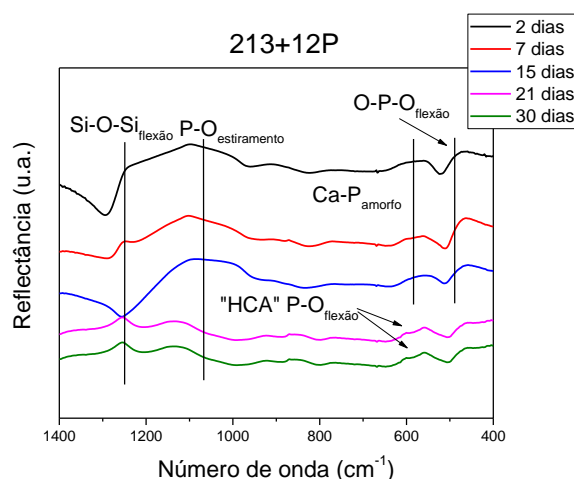
4].

Para avaliação da bioatividade dos vidros foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para observar a presença da camada de hidroxicarbonato apatita (HCA).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

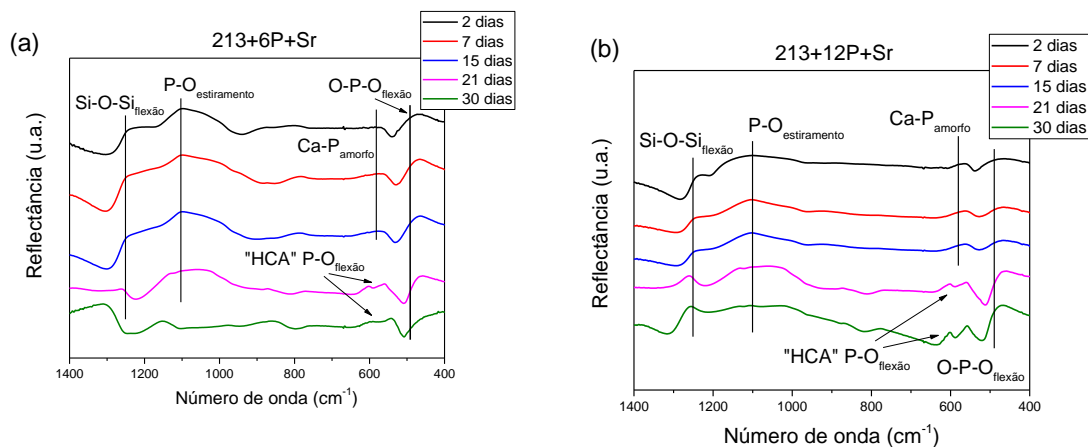
A figura 1 apresenta os espectros de FTIR obtidos para avaliar a bioatividade das amostras de vidro com 12% em peso de  $P_2O_5$  em função do tempo de imersão em solução de SBF. Os picos foram indexados a partir de Daguano (2013), Koutsopoulos (2002) e Peitl (1996, 2001) [5, 6, 7, 8].

**Figura 1: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para o vidro do sistema de vidros  $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$  com adição de 12% em peso de  $P_2O_5$ .**



A figura 2 apresenta os espectros de FTIR para avaliar a bioatividade obtidos para as amostras de vidro com 6 e 12% em peso de  $P_2O_5$  e adição de SrO em função do tempo de imersão em solução de SBF.

**Figura 2: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para os vidros do sistema de vidros  $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$  com adições SrO e de, (a) 6% e (b) 12% em peso de  $P_2O_5$ .**



#### 4. CONCLUSÃO

Através da técnica de FTIR foi possível observar a presença de uma camada de fosfato de cálcio amorfo em todas as amostras contendo adição de  $P_2O_5$ . O crescimento da camada de hidroxicarbonato apatita sobre a superfície dos vidros no sistema de  $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$  com 12% em peso de  $P_2O_5$  foi observada em até 21 dias, indicando que esse vidro é bioativo, mas as composições contendo 0 e 6% em peso de  $P_2O_5$  não apresentaram bioatividade. A adição de 10% em peso de SrO favoreceu a formação da camada de hidroxicarbonato apatita em até 21 dias para as composições com 6% e 12% em peso de  $P_2O_5$ , o que comprova que o óxido de estrôncio promove bioatividade quando adicionado a composição.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FREDHOLM, Y. C.; KARPUKHINA, N.; BRAUER, D.S.; JONES, J. R.; LAW, R.V.; HILL, R. G. Influence of strontium for calcium substitution in bioactive glasses on degradation, ion release and apatite formation. *Journal Royal Society: Interface*. Vol. 9, 880-889, 2011.
- [2] KOKUBO, T.; ITO, S.; HUANG, Z.T.; HAYASHI, T. SAKKA, S. KITSUGI, T. YAMAMURO, T. Ca, P rich layer formed on high-strength bioactive glass-ceramic, *Journal of Biomed Materials Research*, 331-343, 1990.
- [3] KOKUBO, T; KIM, M; KAWASHITA, M. Novel Bioactive materials with different mechanical properties. *Biomaterials*, Vol. 24, 2161–2175, 2003.
- [4] KOKUBO, T; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone activity? *Biomaterials*, Vol. 27, 2907–2915, 2006.
- [5] DAGUANO, F. M. K. J. et al. Bioactivity and cytotoxicity of glass and glass–ceramics based on the  $3CaO-P_2O_5-SiO_2-MgO$  system, *Journal of Material Science: Materials for medicine*, Vol.24. 2171-2180, 2013.
- [6] KOUTSOPOULOS, S. Syntesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods. *Journal Biomed Materials Research*, Patras, Vol.62, 600-612, 2002.
- [7] PEITL. O.; LATORRE, P. G.; HENCH, L. L. Efect of crystallization on apatite-layer formation of bioactive glass 45S5, *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 30, p. 509-514, 1996.
- [8] PEITL. O; ZANOTTO, D. Edgar; HENCH, L. Larry. Highly bioactive  $P_2O_5-Na_2O-SiO_2$  glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline*, London, Vol. 292, 115-126, 2001.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Ao LaMaV pela fusão dos vidros utilizados nesse trabalho.

Ao C-Labmu pela disponibilização dos equipamentos para caracterização e análise das amostras.

À CAPES, ao CNPQ e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

## **Estudo e Desenvolvimento das Morfologias do Fosfato de Prata ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ )**

B. G. FOSCHIANI<sup>1</sup>

M. ASSIS<sup>2</sup>

E. LONGO<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Cursando Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.  
beatrizgoes08@gmail.com

<sup>2</sup> Graduação em Química, Mestre em Química Inorgânica, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.  
marcelostassis@gmail.com.

<sup>3</sup> Graduação em Química, Mestre e Doutor em Físico-Química, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil. elson.liec@gmail.com

**PALAVRAS-CHAVE:** Fosfato de Prata; Morfologia; Controle Estrutural; Surfactantes; Nanopartículas.

### **1. INTRODUÇÃO**

A preparação e aplicação de materiais nanométricos tem recebido muito interesse recentemente, visto que eles possuem propriedades industriais especiais (REVERCHON; ADAMI, 2006). Nanopartículas podem servir de alicerce para construir materiais sólidos estruturados, desde que haja controle da forma, tamanho e aglomeração das nanopartículas (ZHOU; O'BRIEN, 2008).

Tendo em vista que as propriedades dos materiais nanométricos são diferentes das apresentadas pelos materiais tradicionais, estudos sobre os métodos de síntese e as possíveis aplicações tecnológicas são necessários. É necessário o controle da forma, tamanho e aglomeração das nanopartículas para possibilitar o preparo de uma grande variedade de materiais com diferentes propriedades. Caso não se verifique a possibilidade de controlar esses fatores, a reprodutibilidade quanto à obtenção dos nanomateriais fica comprometida, dificultando as aplicações tecnológicas (OZIN; ARSENAULT, 2005).

### **2. METODOLOGIA**

Para tentar modificar a morfologia do Fosfato de Prata e estudar como essas mudanças modificam as propriedades já conhecidas do material, como por exemplo a fotocatalítica, inicialmente foram feitas sínteses do Fosfato de Prata a partir do Nitrato de Prata ( $\text{AgNO}_3$ ) e do Fosfato de Amônio  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  com a adição de diferentes surfactantes em temperaturas de síntese de 30°, 60° e 90°C. Depois de realizadas tais sínteses, foram feitas as difratometrias de raio-x do material para, assim, verificar se o produto formado mesmo após a adição dos surfactantes ainda era o Fosfato de Prata.

A espectroscopia Raman foi utilizada como técnica complementar à DRX, devido a esta ser mais sensível às mudanças de parâmetros de ordem local. A espectroscopia Raman forneceu informações do retículo cristalino, assim, tornando as duas técnicas (RAMAN e DRX) complementares. A análise por espectroscopia óptica nas regiões das radiações ultravioleta e visível (UV-Vis) é um tema muito importante para estudos de bandas de absorção óticas. Sendo possível a observação de efeitos quânticos relacionados a alterações na energia do *gap* com relação à desordem estrutural e influência da dopagem sobre as absorções.



### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

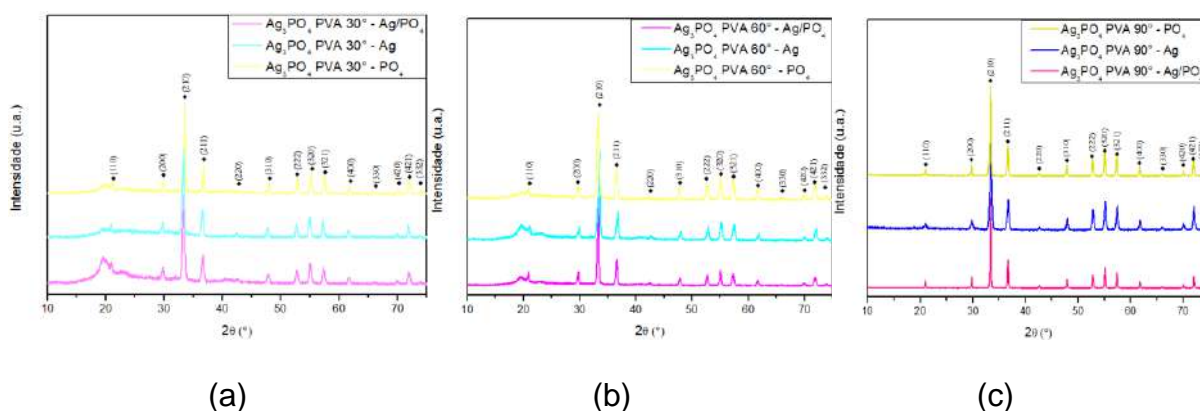
Para exemplificar os resultados obtidos utilizaremos os resultados de um dos surfactantes adicionados, o PVA (Álcool Polivinílico).

#### 3.1 ANÁLISE DE DRX:

A análise de DRX mostrou que o Fosfato de Prata obtido corresponde ao PDF 6-505, do grupo espacial P-43n ( $n^{\circ}$  218), de fase unicamente cúbica. Todas as amostras foram indexadas com a mesma ficha pois, apesar da adição de surfactantes, não houve alteração da morfologia a longa distância.

Na figura 1: (a) e (b) (adição de PVA a 30°C e adição de PVA a 60°C, respectivamente) é possível observar formação de segunda fase antes do pico (110).

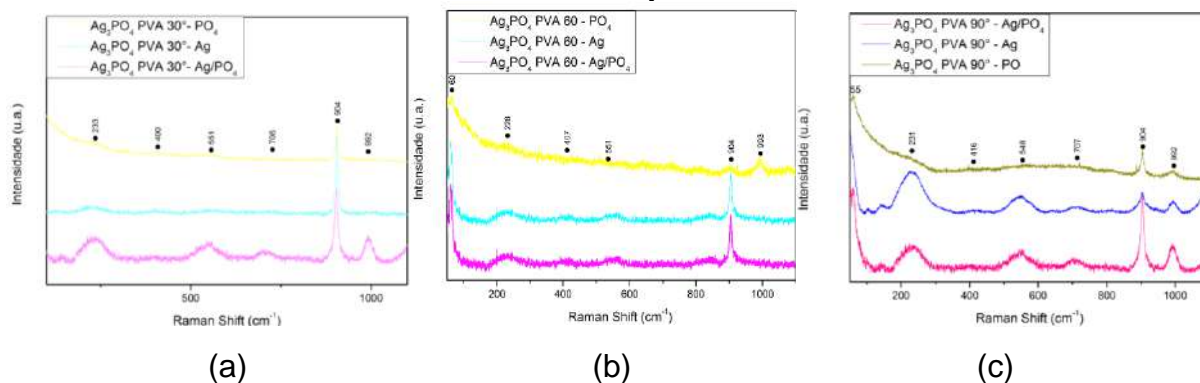
**Figura 1 – Difratometria de raios X para  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  com adição de PVA em diferentes temperaturas**



#### 3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A fim de se entender a ordem a curto alcance dos materiais obtidos, realizou-se a espectroscopia Raman. Como possuem máxima simetria, as estruturas cúbicas não deveriam apresentar modos Raman. As amostras obtidas, entretanto, apresentaram modos Raman, o que pode ser explicado por defeitos estruturais intrínsecos a curta distância. As medidas obtidas para a adição do surfactante PVA são apresentadas nas figuras abaixo.

**Figura 2 – Espectroscopia Raman para  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  com adição de PVA em diferentes temperaturas**



As bandas localizadas próximas a 908,68  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de estiramento simétrico dos grupos de  $[\text{PO}_4]$ , enquanto as vibrações de estiramento não simétricas estão localizadas próximas e entre 959,91 a 995,91  $\text{cm}^{-1}$ . Já as vibrações de deformação angular relacionada aos grupos de  $[\text{PO}_4]$  estão localizadas próximas e entre 407,44 a 550,74  $\text{cm}^{-1}$ . E as bandas entre 63,66 e 212,54  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas à pura rotação e translação do  $[\text{PO}_4]$ . (G. BOTELHO et al. 2015)

### 3.3 ESPECTROSCOPIA ÓTICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

Para as amostras cristalinas foi realizada a espectroscopia de ultravioleta e visível (UV-Vis). As energias do gap experimental para as amostras analisadas foram estimadas pelo método de Wood e Tauc aplicado às medidas de espectroscopia de absorbância na região do UV-Vis. Para a adição de PVA percebe-se que os valores da Energia de energia de Band Gap do  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  diminuíram ou foram iguais ao valor sem a adição de surfactantes de 2,2eV de G. BOTELHO et al. (2016) variando entre 2,01 e 2,20eV.

## 1. CONCLUSÃO

Mesmo que para conclusão final do projeto ainda falem os testes fotocatalíticos, de fotoluminescência e análise por microscópio eletrônico de varredura, já é possível observar que as adições de surfactantes nas sínteses de Fosfato de Prata causam algumas mudanças em relação aos valores teóricos sem a adição dos surfactantes.

## 2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BOTELHO, G. et al., Experimental and Theoretical Study on the Structure, Optical Properties, and Growth of Metallic Silver Nanostructures in  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Journal of Physical Chemistry, v. 119, p.6293–6306, 2015.
- [2] BOTELHO, G. et al., Photoluminescence and Photocatalytic Properties of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  Microcrystals: An Experimental and Theoretical Investigation. Chem Plus Chem, v. 81, p. 202-212, 2016.
- [3] REVERCHON, E; ADAMI, R. Nanomaterials and supercritical fluids. The Journal of Supercritical Fluids, v. 37, n. 1, p. 1-22, fev. 2006.
- [4] OZIN, Geoffrey A; ARSENAULT, André. Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials. 1st ed. Northampton: Royal Society of Chemistry, 2005. 594 p.
- [5] ZHOU, Lei; O'BRIEN, Paul. Mesocrystals: a new class of solid materials. Small , v. 4, p. 1566-1574, out. 2008.

## 3. AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo financiamento de minha pesquisa de Iniciação Científica

# Síntese de Nanopartículas do azul da Prússia obtidas através da oxidação de nanopartículas de prata para aplicação em sensores eletroquímicos

A.S, SILVA<sup>1</sup>  
R.R, MORAES<sup>2</sup>  
C, Eiras<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de materiais, graduação, Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI, Brasil. albeertsan@gmail.com

<sup>2</sup> Bacharel em Química c/ Atrib. Tecnológicas, mestre em físico-química, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão, Timon-MA, Brasil. rafael.moraes@ifma.edu.br

<sup>3</sup> Bacharel em Química, Dr<sup>a</sup>. em Física Aplicada, Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI, Brasil. carla.eiras.ufpi@gmail.com

**PALAVRAS-CHAVE:** Azul da Prússia; goma do cajueiro; nanopartículas de prata.

## 1- INTRODUÇÃO

Com maior busca por materiais com propriedades novas ou melhoradas, o estudo deles em escala manométrica tornou-se necessário, onde as partículas têm distribuição de tamanho compreendida na faixa de 1 a 100 nm.<sup>1</sup> Dentro dessa escala, o controle de tamanho, distribuição de tamanho e morfologia, tem gerado propriedades melhoradas ou distintas quando comparadas àqueles em escala macroscópica.<sup>2</sup> Destaca-se entre as nanopartículas (NPs) utilizadas para aplicação em sensores eletroquímicos as nanopartículas de prata<sup>3</sup> (AgNPs) e as nanopartículas de azul da Prússia (PB, do inglês *Prussian Blue*), que tem desempenhado um papel importante em eletroanálise sendo um excelente catalisador para redução de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).<sup>4</sup>

O presente trabalho tem como objetivo a produção de PB utilizando AgNPs reduzidas e estabilizadas com o biopolímero extraído da árvore do cajú (*Anacardium occidentale*), conhecido como goma do cajueiro (CG), encontrado em abundância no Piauí.

## 2- METODOLOGIA

A síntese das AgNPs foi realizada utilizando uma solução de nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>) a 1 mM e outra de GC em concentrações de 0,1%, 0,3% e 0,5% (m/v). A temperatura do meio reacional foi mantida em 70 °C ± 2 °C e agitação a 1200 rpm durante 100 minutos.

Para a síntese do PB foram utilizados as AgNPs sintetizadas com biopolímero, ácido clorídrico (HCl) a 0,1M, cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) e (K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]) ambos a 1 mM. Essa mistura foi mantida em agitação a 1200 rpm e 80 °C ± 2 °C durante 2 horas.

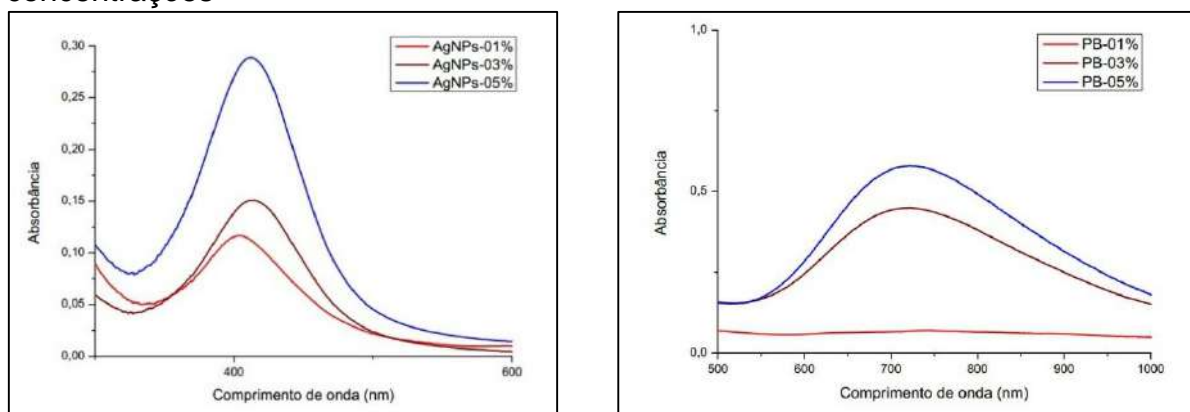
As NPs foram caracterizadas por espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS, do inglês Dynamic Light Scattering) e Potencial Zeta.

## 3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras foram inicialmente caracterizadas por UV-Vis para avaliar se houve a formação das NPs através da observação de sua absorção em

comprimentos de onda característico. Na Figura 1A e 1B, são apresentados os espectros eletrônicos para AgNPs reduzidas e estabilizadas com GC em concentração de 0,1%, 0,3% e 0,5 % e PB produzido com essas AgNPs, respectivamente. Na figura 1A, observa-se uma banda próximo a região de 420 nm em todas as amostras, referente ao efeito de ressonância plasmônica de superfície, indicando a presença de AgNPs na suspensão.<sup>5</sup> Na Figura 1B observa-se uma banda em 720 nm nas amostras de PB-0,3% e PB-0,5%, indicando a formação do PB.<sup>6</sup>

**Figura 1:** (A) Análise de UV-Vis para AgNPs sintetizadas com diferentes concentrações de biopolímero (B) PB sintetizados com AgNPs com diferentes concentrações



Fonte: Autoria própria (2018)

Para avaliar a distribuição de tamanho e estabilidade, as NPs foram analisadas por *DLS* e potencial zeta. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 1. As amostras de AgNPs apresentaram tamanho de 7,2 nm e decresceu com o aumento da quantidade de GC utilizado para a síntese. A partir da análise de potencial zeta, observa-se uma menor estabilidade das AgNPs à medida que seu tamanho reduz, essa menor estabilidade favoreceu uma melhor produção do PB. O PB apresentou tamanho com variação de 160 a 263,8 nm e potencial zeta dentro do limite de estabilidade coloidal.<sup>1</sup> Não foi analisado o tamanho e potencial zeta das amostras de PB 0,1%, uma vez que não foi observado absorção de luz no comprimento de onda característico, indicando que não houve a formação de PB, como visto na Figura 1B.

Apesar de possuir um tamanho e estabilidade melhor no momento da análise, o PB-03% apresentou corpo de fundo em tempo inferior ao sintetizado com 0,5% de GC. Isso indica que a maior concentração de GC forneceu maior estabilidade coloidal as NPs de azul da Prússia, sendo mais adequado para a preparação de plataformas para os ensaios eletroquímicos.

**Tabela 1** – Valores de *DLS* e potencial zeta para amostras de AgNPs e PB

Amostras	AgNPs-0,1%	AgNPs-0,3%	AgNPs-0,5%	PB-0,3%	PB-0,5%
Tamanho (nm)	7,2	5,0	4,0	160	263,8
Potencial Zeta (mV)	-12,2	-9,9	-5,3	-24,0	-19,3

Fonte: Autoria própria (2018)

Estudos posteriores serão realizados para obtenção de PB com tamanhos inferiores a 100nm e melhor estabilidade. Para isso, modificação em variáveis de sínteses como temperatura, tempo e concentração de reagentes serão ajustadas.

Além da modificação em variáveis de sínteses, será feito o uso de novas técnicas de caracterização como espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para avaliar a interação entre os materiais utilizados, além dos ensaios de voltametria cíclica com as plataformas preparadas.

#### 4- CONCLUSÃO

A síntese de PB mostrou ser altamente dependente da concentração de biopolímero utilizado para a produção das AgNPs, uma vez que as AgNPs são as responsáveis por reduzir um dos precursores do PB, tornando possível sua formação.

#### 5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- BHATTACHARJEE, Sourav. DLS and zeta potential—What they are and what they are not?. **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337-351, 2016.
- 2- BAR, Harekrishna et al. Green synthesis of silver nanoparticles using latex of *Jatropha curcas*. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**, v. 339, n. 1-3, p. 134-139, 2009.
- 3- SHAH, Afzal et al. Carbamazepine coated silver nanoparticles for the simultaneous electrochemical sensing of specific food toxins. **Electrochimica Acta**, 2018.
- 4- ALI, Ibraheem O. et al. Synthesis and characterization of Ag nanoparticles embedded in PVA via UV-photoreduction technique for synthesis of Prussian blue pigment. **Iranian Polymer Journal**, v. 26, n. 7, p. 511-520, 2017.
- 5- MELO JR, Maurício Alves et al. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, 2012.
- 6- SU, Yun Yan et al. Ag-HPBs by a coating-etching strategy and their derived injectable implants for enhanced tumor photothermal treatment. **Journal of colloid and interface science**, v. 512, p. 439-445, 2018.

#### 6- AGRADECIMENTOS

Ao laboratório interdisciplinar de materiais avançados – LIMAV, da Universidade Federal do Piauí – UFPI, por tornar possível a realização das sínteses e análises dos materiais produzidos.



## SÍNTESE DE PÓS DE ZnO DOPADO COM Mn OBTIDO PELO MÉTODO PECHINI PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Joyce Silva (J.Silva)<sup>1</sup>

Maria Aparecida Ribeiro Bonifácio (M. A. R. Bonifácio)<sup>2</sup>

Hélio de Lucena Lira (H. L. Lira)<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, Brasil. [joyces-ilva@hotmail.com](mailto:joyces-ilva@hotmail.com)

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, Brasil. [m\\_aparecidaribeiro@yahoo.com.br](mailto:m_aparecidaribeiro@yahoo.com.br)

<sup>3</sup> Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, Brasil. [helio.lira@ufcg.edu.br](mailto:helio.lira@ufcg.edu.br)

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotocatálise; ZnO dopado; Método pechini.

### 1. INTRODUÇÃO

Diante do grau de contaminação de efluentes urbanos, tem-se a correção, através de novos processos de descontaminação ambiental, entre estes estão os “Processos Oxidativos Avançados” (POAs), que promovem a destruição dos poluentes para compostos inócuos. Os POAs podem ser considerados como tecnologias limpas, isto porque na oxidação química não há formação de subprodutos sólidos (lodo), também não há a transferência de fases poluentes (como a adsorção em carvão ativado) e os produtos finais da reação são o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A fotocatalise heterogênea é um POA que envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. [1]. O ZnO é um semicondutor bastante utilizado, apresenta a vantagem de ser mais econômico e absorver mais numa fração maior do espectro UV. Além disto, operacionalmente é mais vantajoso por ter melhor desempenho em pH neutro, ou próximo da neutralidade, o que é preferível do ponto de vista ambiental [2]

A alteração da estrutura física e eletrônica dos semicondutores por meio de dopagem, permite a incorporação de novos elementos na estrutura reticular, alterando o posicionamento das bandas de condução e valência, promovendo alteração no valor da energia de *band gap* [3]. No caso da dopagem com íons metálicos, este valor de *band gap* pode ser reduzido [4]. A dopagem também possibilita que o semicondutor tenha sua absorção estendida de comprimentos de onda da região do UV para a região do visível e pode impedir que haja recombinação do par elétron-buraco (e<sup>-</sup>/h) durante a irradiação, acarretando em um aumento da fotoatividade do material [5]

Entre os métodos de síntese química relatado na literatura para produção de óxidos metálicos, constituídos por partículas nanométricas, o método Pechini, tem sido visto como um método promissor para a obtenção de pós cerâmicos, pois possibilita a utilização de diferentes faixas de temperatura e proporções de cátions metálicos, o que é importante para a obtenção de pós com boa homogeneidade, alta cristalinidade, estrutura monofásica e com dimensões nanométricas [6].

Diante do exposto acima, este trabalho tem por objetivo sintetizar pós cerâmicos através do método pechini, com características nanométricas, para aplicação em fotocatalise heterogênea.

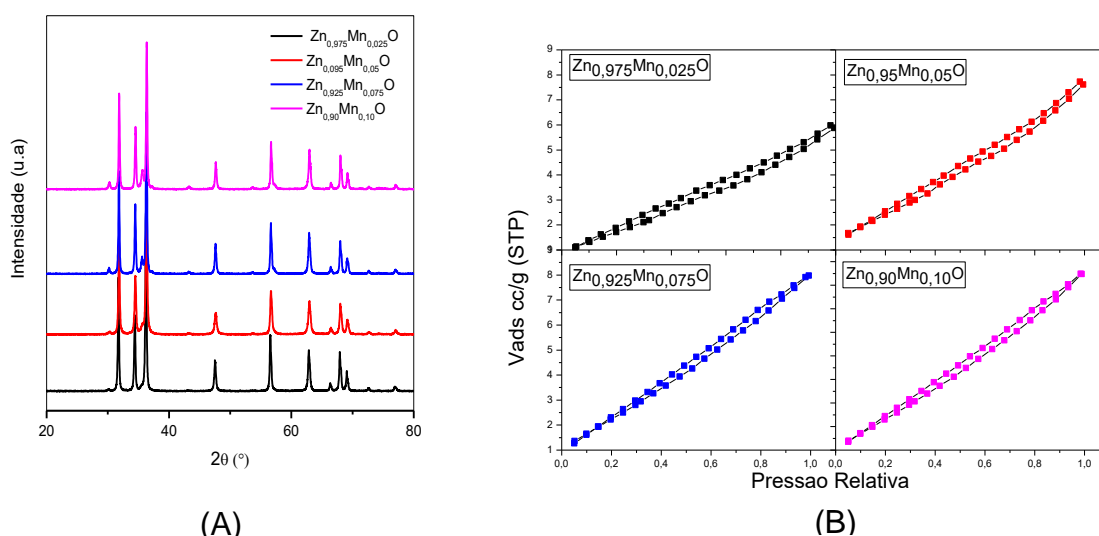
## 2. METODOLOGIA

Para a síntese dos pós, utilizou-se o método pechini. Os pós foram obtidos através da reação do nitrato de zinco com o nitrato de manganês, ácido cítrico anídrico e o etileno glicol. O sistema foi aquecido a 120°C até que se formasse uma resina polimérica. Após se obter a resina, a mesma foi pirolizada em forno cerâmico a 400°C/1h, numa razão de aquecimento de 10°C/min, depois foi desaglomerada em almofariz de ágata e peneirado, em peneira ABNT nº200, obtendo-se assim os pós desejados. Por fim, o pó foi calcinado a 500°C/1h, também numa razão de aquecimento de 10°C/min. Os pós de ZnO dopados com Zr foram caracterizados por difração de Raios X (DRX), Análise Textural, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Granulométrica.

## 3. DISCUSSÃO E RESULTADOS

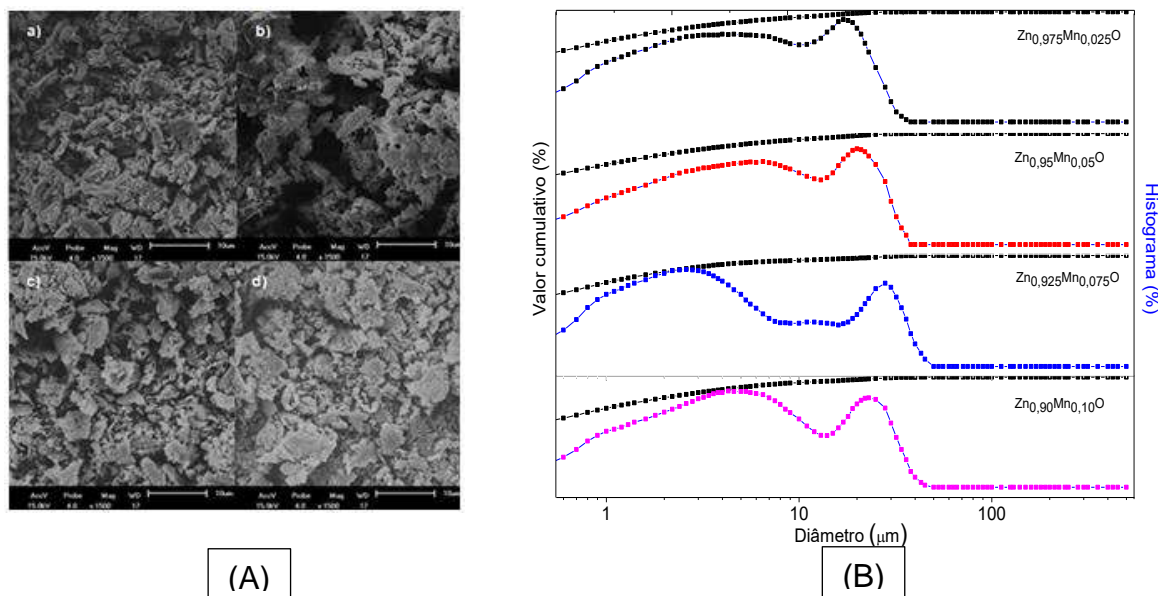
Os padrões de difração de raios X das amostras estão apresentados na Figura 1 (A). Observou-se picos primários característicos da fase ZnO de estrutura hexagonal estão presentes (JCPDS 75-0576 e 79-0206, respectivamente) e a presença da segunda fase de óxido de manganês, devido provavelmente ao excesso de manganês na rede do ZnO. A Figura 1 (B), apresenta as curvas granulométricas das amostras de  $Zn_{1-x}Mn_xO$ . As isotermas de adsorção/dessorção seguiram o perfil apresentado pela curva tipo II, de acordo com a classificação BDDT. A forma das histereses se apresentou como sendo do tipo: H2 respectivamente.

**Figura 1 – (A) Padrões de Raios X das amostras de  $Zn_{x-1}Mn_xO$ . (B) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de  $Zn_{x-1}Mn_xO$ , com as diferentes concentrações de Mn**



As imagens obtidas por MEV na figura 2 (A), mostraram aglomerados em forma de placas irregulares que, de acordo com as curvas da análise granulométrica, presentes na figura 2 (B), esses aglomerados são menores que 10µm apresentando-se em distribuição bimodal.

**Figura 2 – (A) Imagens obtidas por MEV de  $Zn_{1-x}Mn_xO$  (a)  $x=0,025$ , b)  $x=0,05$ , c)  $0,075$  e d)  $x=0,1$ . (B) Curvas granulométricas das amostras de  $Zn_{x-1}Mn_xO$ .**



#### 4. CONCLUSÃO

Conclui-se que, o método Pechini foi eficiente na obtenção de pós-cerâmicos de  $Zn_{1-x}Mn_xO$  e a partir das caracterizações, tem-se que estes pós tem características nanométricas, o que é ideal para a fotocatalise heterogênea.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NUNES, A. P. B., "Síntese, caracterização e aplicação de fotocatalisadores de  $TiO_2$  nanoestruturados", Dissertação em Ciência dos Materiais – PGCIMAT, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- [2] SAMANAMUD, G. R. L., "Estudo da aplicação de  $ZnO$  fotoirradiado com luz solar no tratamento de efluentes de laticínios", Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.
- [3] CALLISTER JR., W.D., "Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução", LTC, Rio de Janeiro (2002).
- [4] ZALESKA, A., "Characteristics of Doped- $TiO_2$  photocatalysts. Physicochemical problems of Mineral processing, n. 42, p.211-211, 2008.
- [5] MOURÃO, H.A.J.L., MENDONÇA, V.R. DE, MALAGUTTI, A.R., RIBEIRO, C., "Nanoestruturas em Fotocatálise: uma Revisão sobre Estratégias de Síntese de Fotocatalisadores em escala Nanométrica", Química Nova, 32 (2009) 2181.
- [6] RIBEIRO, M. A., NEIVA, L. S., MAIA, D. F., OLIVEIRA, J. B. L., GAMA, L., "Síntese do  $TiO_2$  dopado com Zr por meio do método Pechini: Avaliação dos efeitos da temperatura de calcinação", Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.7.2, p.111 – 116, (2012).

#### 6. AGRADECIMENTOS

UFCG/CNPq, CNPq, CAPES.

## VITROCERÂMICAS BIOATIVAS SINTERIZADAS PARA APLICAÇÃO COMO ESPAÇADOR INTERVERTEBRAL

F. C. Puosso<sup>1</sup>  
L. D. Silva<sup>2</sup>  
M. C. Crovace<sup>3</sup>  
E. D. Zanotto<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, Graduanda, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. E-mail: [nanda.puosso@hotmail.com](mailto:nanda.puosso@hotmail.com)

<sup>2</sup> Química, Doutoranda em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. E-mail: [laisds\\_@hotmail.com](mailto:laisds_@hotmail.com)

<sup>3</sup> Engenheiro de Materiais, Professor Doutor, Universidade Federal de São Carlos/ Dema, São Carlos, São Paulo, Brasil. Email: [murilocc@yahoo.com.br](mailto:murilocc@yahoo.com.br)

<sup>4</sup> Engenheiro de Materiais, Professor Doutor, Universidade Federal de São Carlos/ Dema, São Carlos, São Paulo, Brasil. Email: [dedz@ufscar.br](mailto:dedz@ufscar.br)

**PALAVRAS-CHAVE:** vitrocerâmicas; propriedades mecânicas; bioatividade.

### 1. INTRODUÇÃO

Biomateriais são destinados a interagir com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo<sup>1</sup>. Esse tipo de material é utilizado em diversas aplicações e formas, como válvulas cardíacas, próteses ortopédicas e próteses dentárias. Dentre estes, o material vítreo desenvolvido por Harry L. Hench, denominado de Bioglass® 45S5, levou a um grande avanço do campo de aplicação de vidros e vitrocerâmicas na área de biomateriais. Quando comparados a outras cerâmicas bioativas conhecidas, baseadas em fosfato de cálcio, como Hidroxiapatita – HA ou Fosfato de Tricálcio  $\beta$  –  $\beta$ -TCP, vidros e vitrocerâmicas bioativas apresentam uma maior capacidade de regeneração de tecidos ósseos. Isto ocorre devido a sua composição química: apresentam sílica solúvel e íons de cálcio e fósforo, o que possibilita a formação de uma camada de hidroxycarbonato apatita (HCA) em sua interface com o sistema biológico, uma fase mineral muito semelhante à do tecido ósseo humano<sup>2</sup>.

As limitações destes materiais, porém, se tornam aparentes quando suas propriedades mecânicas são analisadas. O vidro desenvolvido por Hench, por exemplo, é altamente bioativo, mas possui um módulo elástico (50GPa) muito superior ao do osso cortical humano (7-30GPa); além disso, sua tenacidade à fratura é inferior. Esses fatores tornam o Bioglass ineficiente na reparação de tecidos ósseos que devem suportar grandes cargas, como é o caso de ossos tibiais e femorais<sup>3</sup>. Frente a estas dificuldades, o objetivo principal deste trabalho é desenvolver vitrocerâmicas que combinem boas propriedades mecânicas, como elevada resistência à fratura e módulo elástico próximo ao do osso cortical humano, e elevado nível de bioatividade.

Com esta finalidade, uma composição vítrea baseado no sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  foi preparada. As vitrocerâmicas bioativas foram obtidas via sinterização, uma vez que este é um processo que possibilita um controle de densificação do material<sup>4</sup>, podendo trazer mudanças nas propriedades mecânicas estudadas. Sendo a microestrutura um fator essencial para estas propriedades, um rígido controle microestrutural será realizado a fim de levar à formação de cristais aciculares que deverão melhorar o desempenho mecânico das vitrocerâmicas.

## 2. METODOLOGIA

Na preparação do vidro, foram utilizados reagentes de grau analítico PA, tais como carbonatos, fosfatos e dióxido de silício. A mistura de reagentes foi homogeneizada e inserida em um forno elétrico (Deltech Inc., DT-33-RS-812C, Denver, Colorado, USA) e a temperatura elevada até 1350 °C e mantida por 4 h. O líquido foi refundido mais duas vezes a fim de se garantir a homogeneidade e por fim vertido em moldes cilíndricos. As amostras vítreas obtidas foram submetidas a tratamento térmico de recozimento, com o objetivo de eliminar tensões residuais no vidro e facilitar o seu corte. O pó foi obtido em diferentes tamanhos médios de partícula utilizando um moinho planetário.

Para a caracterização das temperaturas de transição vítrea, início de cristalização e pico de cristalização ( $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_P$ , respectivamente), foram realizadas medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) a taxas entre 10°C/min e 80°C/min, até a temperatura de 1200°C.

Corpos cilíndricos foram obtidos por prensagem uniaxial dos pós vítreos a 25MPa. Por seguinte, a verificação do processo de sinterização foi realizada em um microscópio de aquecimento MISURA HSM ODHT (Expert System Solutions), não-isotermicamente, para temperaturas variando entre 400 e 1200°C, e analisados quanto a taxa de aquecimento (10 - 80°C/min). A partir dos gráficos gerados pelo software de retração de área ( $A/A_0$ ) de cada amostra, em função da temperatura, foi possível obter as temperaturas de início e de máxima sinterização ( $T_{FS}$  e  $T_{MS}$ , respectivamente) para cada situação, além de possibilitar a observação de quais parâmetros resultaram em uma melhor sinterização. Em um segundo momento, amostras obtidas pelo mesmo procedimento, mas com máximo em temperaturas cerca de 30°C acima da  $T_{MS}$ , a fim de garantir o término do processo de sinterização, foram utilizadas para a verificação da microestrutura, cálculos de densidade e testes de bioatividade *in vitro* em solução de fluido corporal simulado (SBF-K9).

A formação da camada de HCA na superfície da amostra foi acompanhada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A composição vítrea foi preparada e identificada como BL0. A partir desta, foram obtidos 3 diferentes tamanhos médio de partícula variando de 3, 11 e 50  $\mu\text{m}$ .

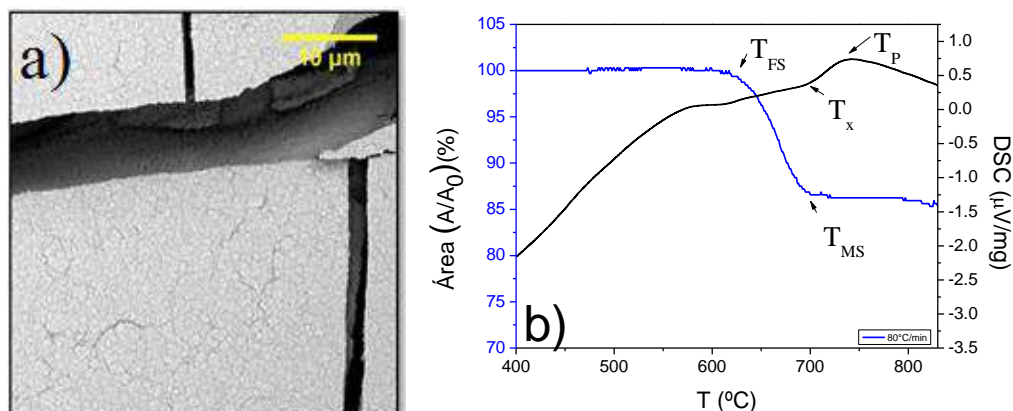
Com relação aos resultados obtidos pela microscopia de aquecimento (*Hot stage microscopy* – HSM), observou-se que os diferentes tamanhos não apresentaram a mesma sinterabilidade. Dessa forma, quanto menor o tamanho de partícula, maior foi a retração da amostra. Para o pó de maior tamanho médio de partícula (50 $\mu\text{m}$ ), a maior redução de área foi de 1,6%, enquanto, para o de menor (cerca de 3 $\mu\text{m}$ ), foi de aproximadamente 14%. Por outro lado, a maior redução da área ocorreu em diferentes taxas de aquecimento para os diferentes tamanhos, em que para os de 3 e de 11  $\mu\text{m}$ , ocorreu a 80°C/min, atingindo os máximos de 14% e 10%, respectivamente; para o de 50  $\mu\text{m}$ , ocorreu na taxa de 50°C/min e com um máximo de 1,6%. Isto ocorreu devido ao efeito do tamanho de partícula na sinterização, valores que estão coerentes com os valores de densidade obtidos (3 $\mu\text{m}$ >11 $\mu\text{m}$ >50 $\mu\text{m}$ ).

Ainda foi possível observar que a máxima densificação ocorreu em situações em que a cristalização teve início após a  $T_{MS}$ . Uma vez que estes processos são



concorrentes, uma maior diferença entre  $T_x$  e  $T_{MS}$  pode resultar em uma maior densificação. A Figura 1 mostra as curvas obtidas pela técnica de DSC e HSM na taxa de aquecimento de 80 °C/min para o tamanho médio de partícula de 3  $\mu\text{m}$ , onde é possível ver a porcentagem de redução da área e o espaçamento entre as  $T_{MS}$  e  $T_x$ .

Em relação aos testes de bioatividade, até o momento, foi possível observar a formação da camada de HCA apenas na superfície da amostra vítrea a partir de tempos de exposição de 12 horas, como está mostrado também na Figura 1.



**Figura 1.** a) MEV de uma amostra monolítica do vidro BL0 após 24 horas em solução de SBF-K9 b) Comparação das curvas de DSC com HSM, em função da temperatura a 80°C/min, para o tamanho médio de partícula de 3  $\mu\text{m}$ .

#### 4. CONCLUSÃO

Já percebemos que esta composição tem grande potencial para obtenção de um material com boa densidade, bioatividade e resistência mecânica suficiente para aplicações como substitutos ósseos. A relação entre a sinterização e as propriedades mecânicas das vitrocerâmicas será avaliada futuramente, precedida por uma análise minuciosa dos parâmetros de sinterabilidade e da microestrutura resultante em cada caso. Espera-se assim, obter uma boa correlação entre o processo de sinterização com cristalização concorrente e as propriedades mecânicas da vitrocerâmica.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KANG, S-J. L. Sintering Processes. In: **Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure**. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005, p. 3-8.
2. JONES, J. R. *et al.* Bioglass and Bioactive Glasses and Their Impact on Healthcare. **International Journal of Applied Glass Science**, dez. 2016. v. 7, n. 4, p. 423–434.
3. KOKUBO, T.; KIM, H.-M.; KAWASHITA, M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. *Biomaterials*, jun. 2003. v. 24, n. 13, p. 2161–2175.
4. O'BRIEN, F. J. Biomaterials & scaffolds for tissue engineering. *Materials Today*, mar. 2011. v. 14, n. 3, p. 88–95.

#### 6. AGRADECIMENTOS

À Capes pela concessão de bolsa de estudo (LDS) e à Fapesp Processo #2013/ 07793-6 (CEPID) pelo financiamento do projeto.

## **Simulações computacionais de sobremoldagem por injeção de juntas híbridas Policarbonato/Alumínio 2024 T351**

G. H. M., Oliveira<sup>1</sup>  
A. A., Lucas<sup>2</sup>  
L. B., Canto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Tecnólogo em Manutenção de Aeronaves, Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. marcatto@ppgcm.ufscar.br.

<sup>2</sup> Engenheira de Materiais, Prof<sup>a</sup> Dra. em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. alucas@ufscar.br.

<sup>3</sup> Químico, Prof<sup>o</sup> Dr. em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. leonardo@ufscar.br

**PALAVRAS-CHAVE:** Simulação computacional; sobremoldagem por injeção; juntas híbridas; policarbonato; alumínio 2024.

### **1. INTRODUÇÃO**

Nos últimos anos ocorreram aumentos significativos no emprego de materiais poliméricos em componentes de diversas áreas, como o de eletrodomésticos, setores automobilístico e aeronáutico, os quais requisitam materiais leves e de baixos custos. Pesquisas estimam que a quantidade de plástico em automóveis possa alcançar 40% até 2020, podendo ser aplicadas até em partes próximo de ambientes em alta temperatura<sup>1</sup>. Porém em muitas situações metais, como ligas de alumínio, são utilizadas devidos as suas propriedades serem mais apreciáveis em uma determinada aplicação e podem gerar estruturas integrais com junções de componentes poliméricos e metálicos. Atualmente a maioria dessas juntas híbridas polímero-metal são confeccionadas com fixadores mecânicos, gerando um aumento de peso pelos fixadores até uma redução de propriedades mecânicas devido a necessidade de realizar furos nas estruturas quando usado rebites<sup>2</sup>.

Nesse contexto, muitas técnicas têm sido exploradas para unir componentes de polímero-metal, como a de soldagem por fricção, o qual dispensa o uso de fixadores e gera juntas polímero-metal através da fricção do metal sob o polímero<sup>3</sup>, e mais recentemente a união desses materiais através da técnica de sobremoldagem por injeção sobre uma peça metálica, esse é um método de união que consiste na moldagem por injeção de um polímero sobre um inserto metálico colocado dentro da cavidade do molde. Essa técnica de sobremoldagem por injeção com inserto requer estudos relacionados aos parâmetros utilizados durante o processo, como por exemplo, a temperatura do inserto durante a injeção, pressão do fluido polimérico dentre outros. Com os avanços computacionais e softwares de simulação de processos reais, tornou-se possível realizar ensaios computacionais de sobremoldagem por injeção para que se possa prever o comportamento do polímero durante o processamento e aumentar a assertividade da técnica<sup>4</sup>.

Esse trabalho tem como objetivo estudar o comportamento de polímeros em simulações computacionais de sobremoldagem por injeção de polímero

sobre insertos metálicos para fabricação de um molde que possibilitem a fabricação de juntas polímero-metal.

## 2. METODOLOGIA

Será utilizado o software de simulação de moldagem por injeção SIGMASOFT® disponível. Esse software possibilita prever o comportamento de fluidos poliméricos durante a técnica de sobremoldagem por injeção com a presença de um inserto.

O polímero estudado será o policarbonato (PC) Makrolon® LED2245 devido sua transparência e evita correções relacionado a polímeros cristalinos. O material do inserto será a liga de alumínio 2024 T351, largamente utilizado no setor aeronáutico.

As juntas serão simuladas com dimensões especificadas pela norma ASTM D1002 - 10 “*Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading*”, que apesar de se tratar de juntas metal-metal, possibilita a comparação com trabalhos disponíveis na literatura. As dimensões são mostradas na Figura 1. O corpo de prova tem um comprimento total de 190,6 mm, composto pela sobreposição polímero-metal ( $L=12,7$  mm) e 2 pontos de fixação de garras para ensaios mecânicos de 25,4 mm.

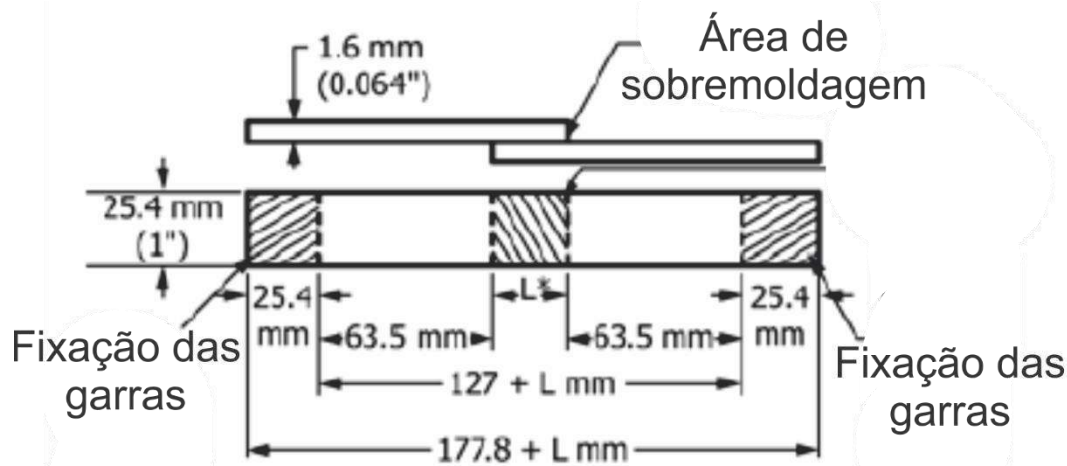


Figura 1. Forma e dimensões do corpo de prova segundo ASTM D1002-10

## 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

Os principais parâmetros utilizados nas simulações são mostrados na Tabela 1. Para que o polímero possa penetrar em micro rugosidades provocadas por tratamentos prévios no inserto, como por exemplo, jato de areia, é necessário inserir o inserto em temperaturas elevadas e o polímero não resfrie rapidamente quando entrar em contato com a superfície do inserto.

O inserto terá temperaturas iniciais durante as simulações entre 80 e 150 °C para avaliar qual melhor temperatura do componente na preparação da junta.

Tabela 1: Parâmetros de a ser utilizados durante as simulações de sobremoldagem por injeção com inserto.

Parâmetros da técnica	
Temperatura do fundido	280 - 300 °C
Temperatura do molde	80 - 100 °C
Pressão de injeção	400 - 600 bar
Velocidade de injeção	30 - 70 cm <sup>3</sup> /s

Espera-se avaliar o comportamento do polímero durante a técnica, observando pontos como o preenchimento do molde, a pressão e temperatura do fundido na região de interface com o inserto e pontos de aprisionamento de ar. O controle dos parâmetros da técnica é essencial para produção de juntas polímero-metal com resistência e durabilidade, e a fabricação de um molde para confecção de corpos de prova. Tais ensaios computacionais terão início no meio do mês de maio/2018 com previsão de finalização e avaliação dos resultados no final de junho/2017

#### 4. CONCLUSÃO

Com resultados obtidos pelas simulações computacionais de sobremoldagem por injeção de polímero sobre inserto, poderá ser previsto o comportamento de polímeros fundidos durante a técnica e possibilite a fabricação de um molde de injeção específico para fabricação de corpos de prova de juntas polímero-metal e os parâmetros adequados para o processo.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Carvalho I. O carro do futuro será feito de... plástico? <https://quatorrodas.abril.com.br/noticias/o-carro-do-futuro-sera-feito-de-plastico/>. Published 2016. Accessed May 25, 2018.
2. Grujicic M, Sellappan V, Omar MA, et al. An overview of the polymer-to-metal direct-adhesion hybrid technologies for load-bearing automotive components. *J Mater Process Technol.* 2008;197(1-3):363-373. doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.06.058.
3. Amancio-Filho ST. Rebitagem por fricção ("FricRiveting"). desenvolvimento de uma nova técnica de união para juntas híbridas do tipo polímero-metal. Parte I: Processo e microestrutura. *Soldag e Insp.* 2011;16(4):387-394. doi:10.1590/S0104-92242011000400011.
4. Grujicic M. Injection over molding of polymer-metal hybrid structures. *Am J Sci Technol.* 2014;1(4):168-181. doi:10.4271/980708.

# INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS NAS TAXAS DE CORROSÃO UNIFORME EM CUPONS AISI 1010

G.A.B., Gomes<sup>1</sup>, E.C., Pereira<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Engenharia Metalúrgica, graduando, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Brasil. gustavoabgomes@pq.uenf.br

<sup>2</sup> Engenharia e Ciência dos Materiais, doutora, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, Rio Janeiro, Brasil. elainecp@pq.uenf.br

**PALAVRAS-CHAVE:** cupons; taxa de corrosão uniforme; tratamento térmico.

## 1. INTRODUÇÃO

A corrosão é definida como sendo um conjunto de fenômenos de deterioração progressiva dos materiais, principalmente dos materiais metálicos, em consequência de reações químicas ou eletroquímicas entre o material e o meio. A corrosão pode ocorrer em diferentes formas, e o conhecimento das mesmas é muito importante no estudo de processos corrosivos.

Cupons de corrosão são corpos metálicos de formas e materiais diversos que são dispostos em locais específicos de uma instalação metálica (tubulações e dutos em operação), e expostos por determinado período. Com base nos valores de taxa de corrosão (uniforme ou puntiforme) dos cupons, os dutos recebem uma determinada classificação que servirá de referência para a implementação das medidas corretivas ou preventivas a serem tomadas.

Atualmente, as empresas de monitoramento de corrosão adquirem cupons de diferentes tipos de fornecedores, e conforme observado em trabalhos prévios, pouca, ou nenhuma informação se tem quanto ao tipo de processamento durante a fabricação, a composição química, a microestrutura, o tamanho de grão, o tipo de tratamento térmico entre outros parâmetros e o quanto, podem alterar a confiabilidade dos resultados obtidos.

O tratamento térmico por ser um processo de aquecimento e resfriamento dos aços sob condições controladas, em que ocorrem alterações nas propriedades físicas e mecânicas do material, é um parâmetro que pode influenciar na corrosão.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência de diferentes tipos de tratamentos térmicos nas taxas de corrosão uniforme em cupons de perda de massa de aço AISI 1010.

## 2. METODOLOGIA

No trabalho foram utilizados cupons retangulares de perda de massa de aço AISI 1010.

No forno mufla, os cupons foram submetidos aos tratamentos térmicos de recozimento, normalização, têmpera e revenido. Os tratamentos térmicos seguiram parâmetros de temperatura de austenitização, velocidade de aquecimento, permanência e meio de resfriamento, conforme detalhado na Tabela 1 [5.2].

Foi realizado o ensaio em loop de corrosão dos cupons no estado como recebido e após os tratamentos térmicos já citados. Os cupons foram



ensaiados em água potável aerada, durante o período de trinta e cinco dias. Durante o ensaio de corrosão, foram coletadas medidas diárias de pH, oxigênio dissolvido e condutividade do fluido.

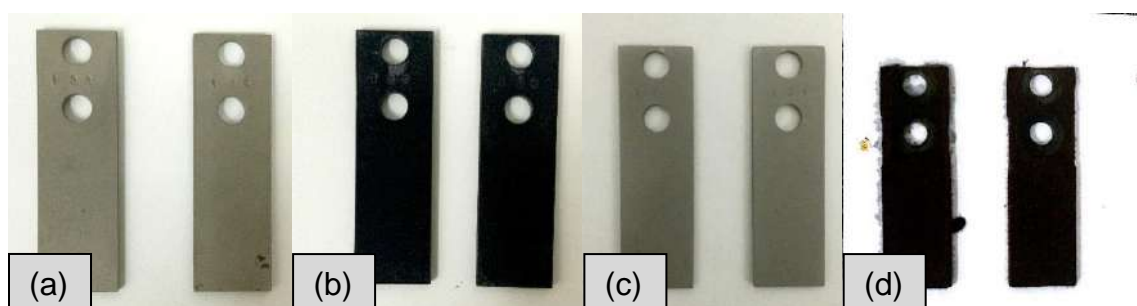
O preparo, a limpeza e a determinação da taxa de corrosão uniforme através da técnica de perda de massa, foram feitas de acordo com as normas NBR 6210 e NACE RP0775. Os resultados das taxas de corrosão foram tratados estatisticamente. A partir da utilização da distribuição t de Student, foram obtidos intervalos de confiança para os cupons no estado inicial e para os cupons submetidos aos tratamentos térmicos. Foi usado 90% de nível de confiança.

**Tabela 1 - Parâmetros para realização de tratamentos térmicos**

Tratamento Térmico	Temperatura Austenitização (°C)	Velocidade aquecimento (°C/min)	Tempo de Permanência (h)	Meio de Resfriamento
Recozimento	850	20	1	Forno
Normalização	930	20	1	Ar
Têmpera	930	20	1	Água
Têmpera/Revenido	930/150	20	1/1	Água/Forno

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta o aspecto macrográfico de dois cupons no estado como recebido (a), após tratamento térmico de recozimento (b), após limpeza, retirada de carepa e jateamento (c) e após ensaio em loop de corrosão (d). Após o ensaio de corrosão, observa-se a formação de filme com coloração preta (d), que de acordo com a literatura é a cor típica do óxido de ferro [5.3]. Através de uma observação visual verificou-se que o tipo de corrosão predominante foi a uniforme, com a presença de poucos pites.

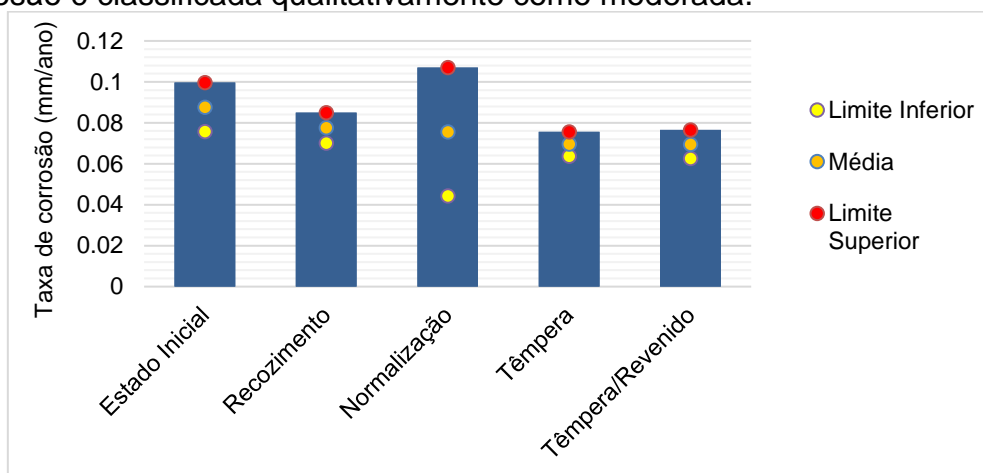


**Figura 1 – (a) Cupons no estado como recebido, (b) cupons após tratamento térmico de recozimento, (c) cupons após limpeza e preparação, e (d) cupons após ensaio no loop de corrosão**

Durante o ensaio em loop de corrosão, a estabilidade de alguns parâmetros do fluido é de suma importância. Os teores de oxigênio dissolvido, pH e condutividade elétrica, se mantiveram nos intervalos de 1,5 à 3,5 ppm, 6,68 à 7,10 e 101,3 à 108,8  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , respectivamente.

A Figura 2 apresenta os resultados das taxas de corrosão uniforme para cada tipo de tratamento térmico realizado, destacando a margem de erro (limite superior e inferior) obtida pelo intervalo de confiança. Comparando os valores das taxas de corrosão dos cupons tratados termicamente com o estado inicial,

observa-se uma tendência a redução quando submetidos ao tratamento de recozimento, têmpera e têmpera/revenido. Comparando os dois últimos tratamentos citados, verifica-se que o revenido não teve influência nas taxas de corrosão. Os valores para o tratamento de normalização mostram um intervalo de confiança mais elevado quando comparado aos demais e, até o momento não existe nenhuma evidência para tal discrepância. Apesar das variações ressaltadas, de acordo com a NACE RP0775 [5.4], para todos os cupons a corrosão é classificada qualitativamente como moderada.



**Figura 2 – Representação da taxa de corrosão uniforme dos cupons no estado inicial e após cada tipo de tratamento térmico realizado**

#### 4. CONCLUSÃO

- 1) Os valores das taxas de corrosão dos cupons tratados termicamente por recozimento, têmpera e têmpera/revenido mostram uma tendência a redução quando comparado ao estado inicial.
- 2) Os valores das taxas de corrosão dos cupons submetidos ao tratamento de têmpera e têmpera / revenido são comparáveis, mostrando que o revenido não teve influência na corrosão uniforme.
- 3) Os valores das taxas de corrosão dos cupons submetidos ao tratamento de normalização mostram um intervalo de confiança mais elevado. Sugere-se, posteriormente, a realização de caracterização metalográfica destes cupons.
- 4) A corrosão qualitativa é classificada como moderada para todos os cupons.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 5.1.: ABNT NBR 6210 (2008) *Corrosão atmosférica. Materiais metálicos. Preparo, limpeza e determinação da taxa de corrosão de corpos-de-prova em ensaios de corrosão*. ISBN 978-85-07-01103-3, 9p.
- 5.2.: Chiaverini, V. (2002) *Aços e Ferros Fundidos*. 7 ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM).
- 5.3.: Gentil, V. (2003) *Corrosão*. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 341p.
- 5.4.: NACE RP0775-2005 (2005) *Preparation, Instalation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations*, item nº 21017, ISBN 1-57590-086-6.

#### 6. AGRADECIMENTOS

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico  
UENF - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

## **CURVATURAS EM PORCELANATOS ASSENTADOS: INVESTIGAÇÃO DAS POSSÍVEIS CAUSAS**

M. B. Almeida<sup>1</sup>, A. V. Lot<sup>2</sup>, F. G. Melchiades<sup>3</sup>, A. O. Boschi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, graduanda, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, SP, Brasil. mbranco.a@hotmail.com.

<sup>2</sup> Engenharia de Materiais, doutoranda, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, SP, Brasil. anavirginia.lot@gmail.com.

<sup>3</sup> Engenharia de Materiais, doutor, Centro de Revestimentos Cerâmicos – CRC, São Carlos, SP, Brasil. tecnico@crceram.com.br.

<sup>4</sup> Engenharia de Materiais, professor doutor, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, SP, Brasil. anselmo.ufscar@gmail.com.

**PALAVRAS-CHAVE:** porcelanato; curvatura retardada; expansão por umidade; empeno; defeito.

### **1. INTRODUÇÃO**

A demanda por porcelanatos tem aumentado nas últimas décadas, assim como a demanda por produtos de grandes dimensões, superiores a 60 x 60 cm<sup>2</sup>. Nos porcelanatos de grandes dimensões, o controle de curvatura das peças é um grande desafio. Considerável parte desses produtos, tanto os esmaltados, como os não esmaltados, apresentam um fenômeno conhecido como “curvaturas retardadas”, que consiste na mudança de curvatura das peças após a queima durante um período de tempo que pode chegar a várias semanas ou meses<sup>1</sup>.

Além disso, há relatos de casos nos quais as curvaturas em peças de porcelanatos desenvolveram-se após certo tempo de assentamento, fazendo com que essas peças descolassem. Porém, produtos do mesmo lote de fabricação que não foram assentados se mantiveram planos. Nessas circunstâncias, uma possível explicação para o desenvolvimento dessa patologia seria a expansão por umidade diferencial entre as faces superior e inferior do porcelanato devido a heterogeneidades presentes na microestrutura ao longo da seção transversal da peça<sup>2</sup>.

A ocorrência de defeitos relacionados às curvaturas e, conseqüentemente, destacamentos de peças assentadas, além de ser responsável por perdas econômicas, causa grandes danos à imagem das empresas fabricantes do revestimento. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi checar a validade da hipótese de curvatura devido a heterogeneidades ao longo do perfil de espessura das peças e, além disso, analisar a frequência com que essas heterogeneidades ocorrem em porcelanatos comerciais.

### **2. METODOLOGIA**

Foram selecionadas peças não assentadas do mesmo lote de um produto que sofreu empeno após o assentamento. Com o objetivo de avaliar as heterogeneidades ao longo das espessuras, foi realizada uma avaliação comparativa entre as faces inferiores e superiores das peças por meio de testes de absorção de água e porosidade aparente. Para isso, amostras dessas peças foram extraídas e separadas em suas meias-espessuras por meio de corte e lixamento. A absorção de água e porosidade aparente foram determinadas através da impregnação dos poros com água por meio de imersão em água à temperatura

ambiente durante 15 minutos após 30 minutos de vácuo a 10 KPa (método TCNA). Além disso, a fim de verificar diferenças microestruturais nas faces inferiores e superiores, as amostras das placas não assentadas do mesmo lote do produto que apresentou empeno após assentamento, foram submetidas à análise de composição quantitativa de fases pelo método RIR-Rietveld, por combinação das técnicas de fluorescência e difração de raios X.

Caso a hipótese de que a heterogeneidade é responsável pelo destacamento seja confirmada, amostras de porcelanatos comerciais de diferentes fornecedores serão avaliadas para verificar a potencialidade da ocorrência da patologia nesses produtos.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta a composição quantitativa de fases das amostras de peças de porcelanato não assentadas do mesmo lote de um produto que sofreu empeno e destacamento após o assentamento. Pode-se perceber a existência de diferenças significativas na proporção de fases cristalinas e não cristalinas entre as faces inferior e superior da mesma peça. Considerando que, segundo a literatura, a expansão por umidade das fases amorfas é maior do que a das fases cristalinas, sob o ponto de vista da hipótese mencionada anteriormente, cabe ressaltar que o teor de fases vítreas (não cristalinas) na face superior é maior do que na inferior.

**Tabela 1 - Composição quantitativa de fases**

FASES (%)	FACE INFERIOR	FACE SUPERIOR
Não cristalinas	56	63
Quartzo	34	29
Mulita	10	8

*Estimativa da composição de fases das faces inferior e superior das peças não assentadas.*

A Tabela 2 apresenta os valores da absorção de água e porosidade aparente das mesmas amostras cujas características foram apresentadas na Tabela 1. Pode-se notar que tanto a absorção de água como a porosidade aparente da face superior são inferiores às da inferior.

**Tabela 2 - Absorção de água e porosidade aparente**

CARACTERÍSTICAS	FACE INFERIOR	FACE SUPERIOR
Absorção de água	0,32	0,20
Porosidade aparente	0,73	0,46

*Absorção de água e porosidade aparente das peças não assentadas.*

Segundo a literatura especializada (5.1 e 5.2) duas características que afetam significativamente a expansão por umidade são: 1) a natureza das fases e 2) a porosidade aberta. Nesse sentido, os resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2 são compatíveis com a hipótese apresentada anteriormente, pois essas características variam consideravelmente ao longo da sessão transversal da peça analisada.

Os resultados dos testes de absorção de água e porosidade aparente para os diferentes porcelanatos comerciais estão apresentados na tabela 3 abaixo. Foram selecionados seis porcelanatos, sendo dois técnicos (PT1 e PT2) e quatro esmaltados (PE1, PE2, PE3 e PE4).

**Tabela 3 - Absorção de água e porosidade aparente dos porcelanatos comerciais**

	ABSORÇÃO DE ÁGUA		POROSIDADE APARENTE	
	FACE INFERIOR	FACE SUPERIOR	FACE INFERIOR	FACE SUPERIOR
PT1	0,23	0,24	0,52	0,57
PT2	0,33	0,32	0,77	0,73
PE1	2,22	2,08	5,13	4,79
PE2	0,35	0,48	0,82	1,13
PE3	1,98	1,90	4,67	4,49
PE4	0,19	0,22	0,45	0,51

*Absorção de água e porosidade aparente das amostras de porcelanatos comerciais.*

De forma geral, mesmo para os porcelanatos PE1, PE2 e PE3, nos quais podem ser observadas diferenças mais significativas entre as faces, estas não atingem a dimensão percentual das diferenças observadas nas peças não assentadas do mesmo lote do porcelanato que desenvolveu curvatura após o assentamento. Assim, nenhum dos seis produtos comerciais analisados neste estudo apresentou heterogeneidades tão expressivas que possam ser apontadas como um possível fator responsável pela expansão por umidade diferencial e, conseqüente, desenvolvimento de curvatura nas peças.

#### 4. CONCLUSÃO

As curvaturas observadas nas amostras de porcelanatos não assentados advindo de lote que apresentou a patologia após assentamento estão associadas às heterogeneidades presentes ao longo da seção transversal das peças. Estas foram constatadas pelas análises quantitativas de fases e pelas análises de absorção de água e porosidade aparente realizadas nas faces superior e inferior, que indicam que as primeiras se encontram em estágios mais avançados de sinterização. Assim, durante o assentamento, a presença de umidade proveniente da argamassa (e eventualmente do ambiente) em contato com a face inferior do produto provavelmente promove expansão diferencial da face inferior da placa, gerando tensões que podem produzir as curvaturas observadas após o assentamento das placas.

Os resultados obtidos para os diferentes porcelanatos comerciais analisados indicam que a ocorrência de heterogeneidades ao longo da seção transversal de peças de porcelanato não é frequente em produtos comerciais. Ou seja, casos como o do produto que destacou são exceções relativamente raras.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5.1.: CANTAVELLA, et al. Análise e Medida de Fatores que Afetam as Curvaturas Retardadas em Porcelanato. Rev. Cerâmica Industrial, vol.13 jan/abr: São Paulo, 2008.

5.2.: CHIARI, et al. Expansão por umidade. Parte I: O Fenômeno. Rev. Cerâmica Industrial vol. 01: Março/abril, 1996.



## Método Sonoquímico: Uma nova rota para a síntese de nanopartículas de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Nathália Guimarães Fagundes (N.G, Fagundes) <sup>1</sup>

Lukas Augusto de Lima Basilio (L.A.L, Basilio) <sup>2</sup>

Juliana Pereira (J, Pereira) <sup>3</sup>

Yurimiler Leyet Ruiz (Y, Leyet) <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, graduação, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas, Brasil. [fagundesnathalia@outlook.com](mailto:fagundesnathalia@outlook.com)

<sup>2</sup> Engenharia de Materiais, graduação, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas, Brasil. [lukas.eng.mat@gmail.com](mailto:lukas.eng.mat@gmail.com)

<sup>3</sup> Engenharia Química, graduação, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas, Brasil. [jpereira@gmail.com](mailto:jpereira@gmail.com)

<sup>4</sup> Física, Doutor, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas, Brasil [yurileyet@gmail.com](mailto:yurileyet@gmail.com)

**PALAVRAS-CHAVE:**  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ; Sonoquímica; Nanopartículas; Eletrólito de estado sólido; Resposta elétrica.

### 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a demanda por produtos eletrônicos e a criação de novas fontes renováveis de energia cresceram de maneira que aproximadamente um quarto da produção de materiais que contém lítio em sua composição provém da manufatura de baterias. Com isso, ocorrerá um futuro aumento na requisição das baterias de íons-lítio para suprir o mercado crescente, e consequentemente, seu preço tenderá a aumentar dificultando sua produção à larga escala [1]. O estudo de novas fontes de armazenamento de energia que possam substituir a utilização de íons-lítio tornou-se necessário. As novas tecnologias baseadas em baterias de íons-sódio estão ganhando atenção devido à alta disponibilidade do sódio no mundo e devido a seu baixo custo [2]. Devido a tais fatores econômicos, as baterias de íons de sódio se tornam uma alternativa em novas produções de baterias à temperatura ambiente, ideais para atender as necessidades de armazenamento de energia e apresentam-se como, fortes concorrentes para o mercado de baterias de íons-lítio.

Dentre as alternativas de compostos a serem utilizados em tais baterias, há o grupo dos titanatos, destacando-se o Titanato de Sódio, forte candidato para a aplicação de componentes para baterias de íons-sódio. Os Titanatos são uma série de óxidos inorgânicos funcionais provenientes do Titânio por meio do aquecimento do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) com outro metal alcalino sob altas temperaturas[3]. Os Titanatos possuem uma estrutura lamelar onde as camadas são formadas por octaedros de  $\text{TiO}_6$ . Os cátions dos metais alcalinos ficam entre as lamelas permitindo a troca iônica entre as mesmas. Desta forma, os Titanatos são conhecidos por obterem propriedades importantes como a piezoelectricidade, ferroelectricidade e dielectricidade [4].

Entre os diversos tipos de Titanatos existentes, o Titanato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n} + 1,2 \leq n \leq 9$ ) o qual é um material ideal na utilização de componentes eletrônicos como eletrodos. O  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  se apresenta como uma fase de transição partindo da fase inicial denominada  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [5]. O  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  possui uma estrutura monoclinica com o grupo espacial  $\text{C2 / m}$  e consiste em uma matriz de três octaedros de zigzag  $\text{TiO}_6$  que compartilham pontas para formar uma cadeia. Os

íons de sódio residem nas posições entre as placas de  $\text{TiO}_6$ . Esta configuração deixa túneis vagos ao longo do eixo b, onde a intercalação de sódio deve ocorrer [6]. Estudos revelam que a estrutura tunelada do  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  proporciona um grande ciclo de vida para rápidos tempos de carga/descarga e que ele pode reter mais de 85% da sua capacidade inicial após 5000 ciclos a 20°C com quase 100% de eficiência coulômbica [7]. Também é possível afirmar que esta fase mantém excelente estabilidade após tal inserção e retirada de íons de sódio, garantindo assim sua aplicação promissora em sistemas de armazenamento de energia em larga escala. [8] Sua estrutura também pode acomodar a inserção de íons de metais alcalinos maiores, entre eles o Lítio. Um exemplo a ser citado é um estudo o qual reporta que a estrutura do  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  possibilita uma capacidade de armazenagem de lítio de até 3.0 Li por fórmula em faixas de potencial de 1V a 2,5V [9]. Diversas são as rotas de obtenção são variadas sínteses utilizadas para obter dita fase, abrangendo métodos tais como, hidrotérmicos assistidos por microondas, métodos sol-gel, reações de estado sólido e moagem de altas energias. Até então, não existem estudos relatados na literatura da produção desta fase por meio de síntese sonoquímica. A sonoquímica é um ramo da Química que estuda a influência das ondas ultrassônicas sobre os sistemas químicos. Os efeitos da cavitação acústica permitem a aparição de processos de oxidação, redução e decomposição que ocasionam na produção de materiais nanocristalinos [10].

O presente trabalho mostra pela primeira vez a obtenção da fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  via sonoquímica. Por outra parte se faz um estudo da influencia da temperatura de sobre as propriedades estruturais dos nanopós produzidos.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas a partir de uma solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) 1M e Isopropóxido de Titânio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ ), dissolvido em Álcool Isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ) e 40mL de Água Mili-Q foi adicionado ao volume total. A solução foi sintetizada via Sonoquímica no Sonicador Ultrassônico de Ponteira modelo QR750 da marca ECO-SONICS por 1 hora em 4 sessões de 15 minutos com potência de 500W. Após a síntese, a solução permaneceu por 3 horas em estufa da marca NOVA Equipamentos modelo NI1512 a 120°C com o intuito de evaporar a água existente. Em seguida, a amostra, em pó foi submetida a diferentes tratamentos térmicos em mufla da marca EDG Equipamentos modelo 3000 sob quatro temperaturas: 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C e 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min por 1 hora.

### 2.2 Caracterização

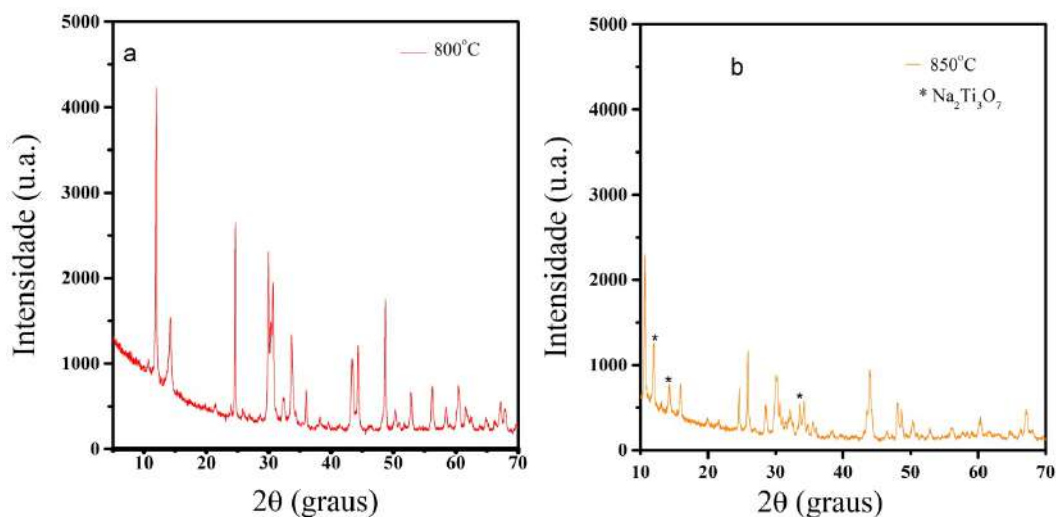
A caracterização estrutural dos pós de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  foi realizada por medidas de difração de raios X (DRX) usando um equipamento da Panalytical modelo Empyrean com radiação de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=0,1541838$  nm), em uma faixa angular de 10-100° de 2 $\theta$ . Os difratogramas obtidos foram submetidos à identificação de fases através de comparações com padrões teóricos (CIF - Crystallographic Information Framework) disponibilizados no banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

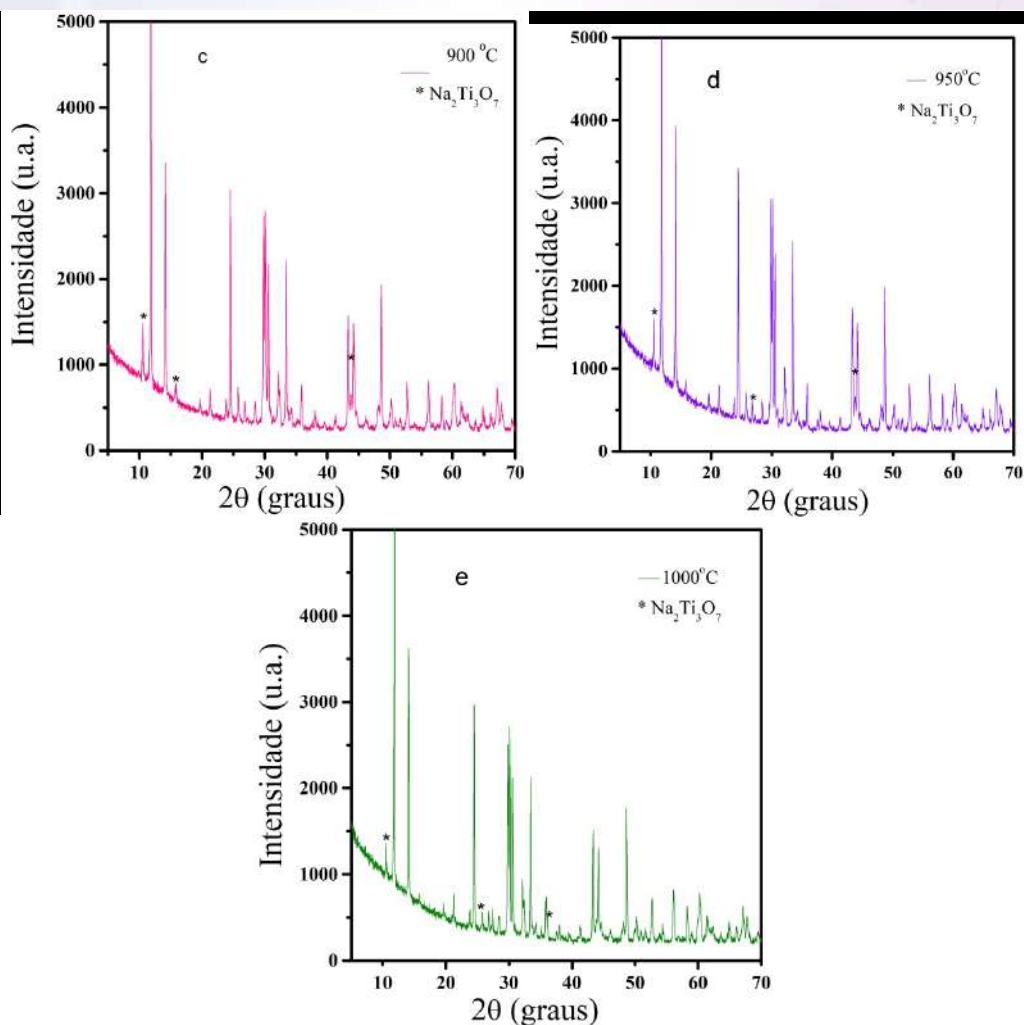
### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

Nanopós com fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  foram obtidos a partir do método sonoquímico. O aspecto alargado com tendência a um comportamento amorfo foi observado no difratograma para os pós não tratados termicamente (Difratograma não apresentado). Na figura 1 são apresentados os padrões de difração de raios X das amostras tratadas termicamente (a) 800 °C, (b) 850 °C, (c) 900 °C, 950 °C e 1000 °C. Uma fase unitária e isoestrutural com  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  foi lograda para o menor valor de temperatura utilizado, 800 °C (figura 1 a). Para os outros valores de temperatura, pode ser observada a presença de uma fase majoritária de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . No entanto, pode ser vista a presença de picos identificados com (\*) que correspondem a uma fase secundária de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Ambas as fases apresentam características muito similares do ponto de vista estrutural e elétrico.

A identificação das fases foi realizada através da identificação dos picos que estão relacionados com as fases  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (Grupo espacial: C2/m) e  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (Grupo espacial: P21/m). Isto de acordo com o padrão teórico, referente aos cartões ICSD 23877 e ICSD 15463. Pela análise dos difratogramas, pode ser observada uma ligeira cristalização da fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  a costa da fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  conforme o aumento da temperatura de tratamento térmico. Os picos destacados fazem referência ao resquício da fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , enquanto os picos restantes são relacionados a fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , sendo assim a fase majoritária. As principais diferenças entre as fases  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  e  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  estão no compartilhamento dos átomos de oxigênio com os octaedros de  $\text{TiO}_6$ . No  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , existem átomos de oxigênio pertencentes a somente um octaedro de  $\text{TiO}_6$ . Enquanto na estrutura do  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , todos os átomos de oxigênio pertencem a pelo menos dois octaedros de  $\text{TiO}_6$ . O tamanho do cristalito calculado segundo a equação de Scherrer esteve entre 30 e 60 nm. Segundo Kolen'ko et. Al (2006), pode-se concluir que tal transformação das fases seria baseada em uma condensação das camadas bidimensionais dos octaedros assim formando uma estrutura tridimensional, compartilhando assim os tais átomos de oxigênio coordenados.

**Figura 1 – Padrões de difração de raios X para as amostras tratadas termicamente (a) 800 °C, (b) 850 °C, (c) 900 °C, 950 °C e 1000 °C.**





#### 4. CONCLUSÃO

Nanopartículas de Titanato de Sódio puderam ser obtidas por meio do método Sonoquímico. Quando as amostras são submetidas a um tratamento térmico acontece uma aparição da fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  a expensas da fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . As próximas etapas do projeto incluem a realização de análises Raman, verificação das estruturas tubulares por MEV e MET e a realização de análises elétricas via Espectroscopia de Impedância complexa, a fim de verificar a resposta elétrica do Titanato de Sódio.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mineral Commodity Summaries 2016: **Lithium**. US Geological Survey, n. 703, 198 p.; 2016
- [2] PALOMARES, V.; SERRAS, P.; VILLALUENGA, I.; et al. **Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems**. *Energy & Environmental Science*, v. 5, n. 3, p. 5884–5901, 2012.
- [3] SAUVET, Anne-Laure et al. Synthesis and characterization of sodium titanates  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 12, p. 4508-4515, 2004.
- [4] GREENWOOD, Norman Neill; EARNSHAW, Alan. **Chemistry of the Elements**. Elsevier, 2012.
- [5] KOLEN'KO, Yury V. et al. Hydrothermal synthesis and characterization of nanorods of various titanates and titanium dioxide. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 9, p. 4030-4038, 2006.
- [6] CAO, Kangzhe et al.  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  Nanorods with Dominant Large Interlayer Spacing Exposed Facet for High-Performance Na-Ion Batteries. **Small**, v. 12, n. 22, p. 2991-2997, 2016.
- [7] RUDOLA, Ashish et al.  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ : a potential anode for grid-storage sodium-ion batteries. **Chemical Communications**, v. 49, n. 67, p. 7451-7453, 2013.
- [8] SHEN, Kun; WAGEMAKER, Marnix.  $\text{Na}_2^+ \times \text{Ti}_6\text{O}_{13}$  as Potential Negative Electrode Material for Na-Ion Batteries. **Inorganic chemistry**, v. 53, n. 16, p. 8250-8256, 2014.
- [9] ZHANG, H. et al. Electrochemical lithium storage of sodium titanate nanotubes and nanorods. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 24, p. 7061-7068, 2008.
- [10] MASON, J.; BERNAL, V. S. **An Introduction to Sonochemistry**. John Wiley & Sons, Ltd, 2012.



## ESTUDO COMPARATIVO ENTRE LIGAS FUNDIDAS E FILMES FINOS DE Ti20Nb

D. Borges<sup>1</sup>  
E.D. Gonzalez<sup>2</sup>  
P.A.P Nascente<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, graduando, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. douglas.borges0@hotmail.com

<sup>2</sup> Engenharia de Materiais, doutorando, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. davidgonzalez182@gmail.com

<sup>3</sup> Engenharia de Materiais, professor titular, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo. nascente@ufscar.br

**PALAVRAS-CHAVE:** biomateriais; revestimentos; titânio-nióbio

### 1. INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos são usados de várias maneiras na medicina e na odontologia, tais como na fabricação de fios, parafusos e placas para fixação de fraturas, implantes dentários e próteses para substituição de articulações. Suas propriedades mecânicas permitem a fabricação de próteses com diferentes formatos que podem suportar cargas pesadas, visando à substituição, reforço ou estabilização de tecidos rígidos, os quais são constantemente submetidos a altas cargas de tração e compressão. As ligas metálicas mais usadas em implantes odontológicos e ortopédicos são os aços inoxidáveis, as ligas cobalto-cromo e o titânio e as suas ligas [1].

Em particular, o titânio e as suas ligas são considerados interessantes devido às suas propriedades tais quais a resistência mecânica, a resistência à corrosão e a biocompatibilidade. O nióbio é reconhecido como ótimo estabilizador da fase beta do titânio, sendo uma boa escolha de elemento de liga [2].

Neste projeto, pretende-se produzir e caracterizar os revestimentos de TiNb, com 20% de nióbio em massa, depositados sobre substratos de aço 316L, comparando as propriedades mecânicas e superficiais às da mesma liga produzida por meios tradicionais, no caso a fundição. A liga fundida também apresenta 20% de nióbio em massa. A técnica de deposição a ser empregada é a pulverização magneto catódica (*magnetron sputtering*), produzindo um revestimento uniforme (filmes finos)

A ideia é que os revestimentos apresentem propriedades iguais ou superiores às ligas fundidas, que além de melhorar a qualidade da peça final, diminui o uso de materiais mais caros, como os próprios titânio ou nióbio.

### 2. METODOLOGIA

No trabalho, filmes finos serão depositados sobre substrato de aço. Também serão produzidos lingotes da liga Ti20Nb.

Os filmes finos de Ti-Nb serão produzidos via pulverização catódica

(*sputtering*), no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). Serão utilizados alvos de Ti e Nb com pureza de 99,9 %, na forma de discos com diâmetro de 50,8 mm e espessura de 3,0 mm. Os lingotes da liga fundida serão produzidos em forno a arco elétrico, sob atmosfera de vácuo, em laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

Primeiramente, as amostras passarão por análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), determinando a composição exata dos filmes e lingotes. Tanto filmes quanto lingotes passarão por caracterização estrutural, por difração de raios-x (DRX), determinando sua estrutura cristalina.

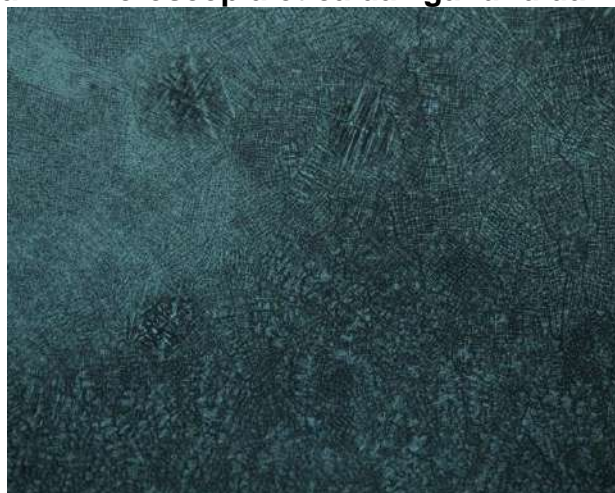
Será feita análise do módulo de elasticidade, por meio do método de ultrassom, e também serão traçadas as curvas potenciodinâmicas, exibindo as propriedades referentes à resistência à corrosão do material. Adicionalmente, os filmes passarão por análise de microscopia de força atômica (AFM), relativa às propriedades superficiais do material, bem como sua nanoestruturação, e também por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), com o intuito também de determinar sua estrutura nanocristalina. Imagens microestruturais do lingotes serão obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura (MEV).

### 3 . DISCUSSÕES E RESULTADOS

A análise preliminar dos filmes finos e ligas fundidas, por meio de XPS e DRX resultou em resultados satisfatórios, indicando a composição adequada e a presença da fase  $\beta$ .

Imagens de microscopia ótica também indicam uma matriz de fase  $\beta$ , com a presença de martensita.

**Figura 1 – Microscopia ótica da liga fundida Ti-20Nb**

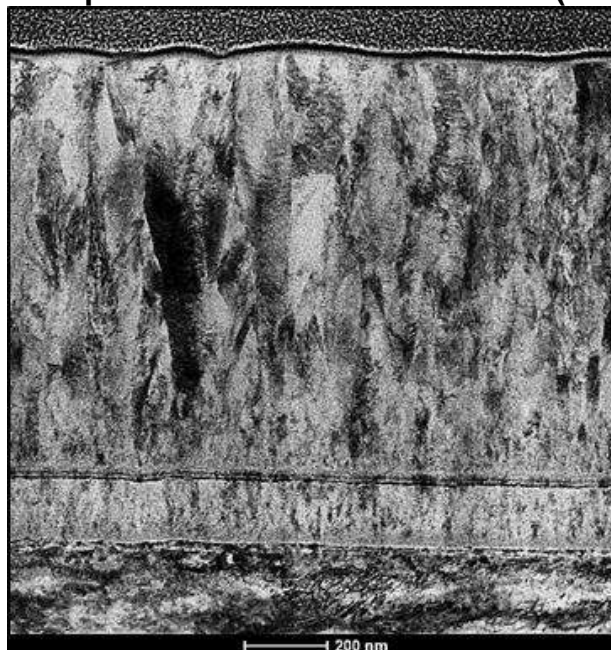


As imagens de AFM indicam a espessura dos filmes, de tamanho nanométrico. Ainda em relação ao filmes, imagens de TEM indicam a orientação no crescimento de grãos. Ambos resultados são satisfatórios para os fins propostos, de aplicação na área médica.

Propriedades superficiais como módulo de elasticidade e resistência à corrosão ainda serão testadas, mas a expectativa é que essas propriedades nos filmes depositados sejam superiores, quando comparadas às mesmas

propriedades em ligas fundidas.

**Figura 2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) do filme fino**



#### **4. CONCLUSÃO**

A utilização de filmes finos como revestimento para aplicações médicas pode ser muito vantajosa, especialmente em relação às suas propriedades superficiais, superiores às de uma liga produzida por meios tradicionais. A utilização de revestimentos de filmes finos em detrimento de peças maciças da liga em questão também pode baratear o custo, uma vez que se tratam de elementos caros.

Resultados preliminares mostram que os filmes possuem as características desejadas para uso na área médica. Análises posteriores, como módulo elástico e resistência à corrosão podem confirmar essa hipótese.

#### **5. BIBLIOGRAFIA**

- [1] PIRES, Ana Luiza R.; BIERHALZ, Andréa C. K.; MORAES, Ângela M.. BIOMATERIAIS: TIPOS, APLICAÇÕES E MERCADO. Quím. Nova, São Paulo, v. 38, n. 7, p. 957-971, Aug. 2015
- [2] ZHAO, Dapeng et al. Microstructure and mechanical behavior of metal injection molded Ti-Nb binary alloys as biomedical material. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, v. 28, p. 171-182, 2013.

#### **6. AGRADECIMENTOS**

Agradecimentos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela bolsa concedida, à FAPESP e à UFSCar

## INVESTIGAÇÃO DA VARIAÇÃO DO ELEMENTO FERRO ( $\text{Fe}^{+2}$ E $\text{Fe}^{+3}$ ) E DA MUDANÇA DE FASES MICROETRUTURAIS NA SÍNTESE DO CLV 98/900

Junior, E.S.L.<sup>1</sup>  
Gama, V.J.P.<sup>2</sup>  
Fidelis, M.T.<sup>3</sup>  
Mota, S.A.P.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. edimilsonjunior@unifesspa.edu.br

<sup>2</sup> Mestranda em Química, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ, Marabá, Pará, Brasil. valtianegama@unifesspa.edu.br

<sup>3</sup> Mestranda em Química, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ, Marabá, Pará, Brasil. mirelitolomazi@unifesspa.edu.br

<sup>4</sup> Doutor em Engenharia, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais, Marabá, Pará, Brasil. silviomota@unifesspa.edu.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** lama vermelha; carbonato de sódio; adsorvente; mudança de fases.

### 1. INTRODUÇÃO

A lama vermelha (LV) é um resíduo que possui componentes minerais insolúveis formada após a digestão da bauxita pelas soluções de hidróxido de sódio, na fabricação de alumina pelo processo Bayer (HILDEBRANDO, 1998). A lama é composta por óxidos metálicos, que segundo Sushil e Batra, (2008), dispersos em um meio altamente alcalino, com pH entre 10 e 13, cuja composição química varia de acordo com a natureza da bauxita e das técnicas empregadas no processo Bayer em cada planta industrial (SILVA FILHO, 2007).

Este resíduo pode causar possíveis impactos ambientais, por isto estudos estão sendo realizados visando minimizar os mesmos ou descobrir possíveis aplicações para este material.

Em busca de um destino adequado para tal resíduo sintetizou-se um material, composto de lama vermelha e carbonato de sódio, denominado CLV 98/900, onde o presente trabalho visa realizar um estudo dos íons de ferro presentes no material, bem como a observar a mudança de fase e microestrutural, afim de tornar o CLV 98/900 um possível sensor de umidade.

### 2. METODOLOGIA

Na presente pesquisa utilizou-se a lama vermelha, cedida pela empresa Alunorte, localizada no estado do Pará, e o carbonato de sódio, adquirido da empresa Vetec, para a síntese do CLV98/900. Na síntese do material, as matérias primas passaram, inicialmente, por um tratamento térmico, afim de retirar a umidade e impurezas. Em seguida as matérias primas (LV e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) passaram pelo processo de classificação onde utilizou-se peneiras de malhas com granulometrias variando entre 250 mesh e 325 mesh. Ao término do processo foi misturada a lama e o carbonato, cerca de 50 gramas. Homogeneizou e acondicionou a mistura em recipientes cerâmicos e foi



colocada no forno, da marca Jung, permanecendo em uma temperatura de 900°C por um período de duas horas.

Após a síntese do material observou-se a variação de sua coloração (Figura 1), no material seco após a síntese (Figura 1a), ao receber umidade (Figura 1b), e ao secá-lo após receber umidade (Figura 1c). Em seguida analisou-se todas as fases observadas, através da técnica de difração de raio X (DRX), onde utilizou-se o difratômetro de raio X da marca Rigaku, modelo MiniFlex600. As amostras foram inseridas no equipamento (DRX) através do método do pó (amostra total), e da amostra orientada em lâmina de vidro, para identificar os minerais existentes.

**Figura 1.** a) Amostra após a síntese. b) Amostra com umidade. c) Amostra após retirar a umidade.



Fonte: Autor (2018).

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

O (CLV 98/900) é obtido por tratamento térmico por sinterização. O CLV 98/900 é formado por lama vermelha e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e estes materiais possuem em seu estado natural as fases cristalinas: hematita, goetita, gibsitita, boenita, quartzo, calcita, sodalita, calcocita e rutilo para a lama vermelha, (ANTUNES, 2011), e para o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  possui três formas polimórficas, duas monoclinicas (beta, gama) que são a trona e a natrite, e a outra hexagonal (alfa) a termonatrite, as mesmas são estáveis a diferentes temperaturas (SILVA, 2011). O carbonato de sódio é formado por ligações iônicas entre o sódio e o íon carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), durante seu processo de sinterização o íon carbonato se transforma em  $\text{CO}_2$  e por conta disso a formação de óxidos é mais fácil de ser ocorrida devido sua energia livre.

Os difratogramas (Figura 2) mostram as fases presentes do CLV 98/900 após in natura (Fase Verde), ao receber umidade (Fase Vermelha) (Fase Branca).





## EFEITOS DA ADIÇÃO DE BORO NA MICROESTRUTURA DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA DO SISTEMA AlCoCrFeNi

V.R., Ferrari <sup>1</sup>; W., Wolf <sup>2</sup>; G., Zepon <sup>3</sup>; W.J., Botta <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia de Materiais. Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil. E-mail: vitor\_ferrari16@hotmail.com.

<sup>2</sup> Doutorando em Engenharia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil. E-mail: witorw@gmail.com.

<sup>3</sup> Professor Adjunto do Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil. E-mail: zepon@ufscar.br.

<sup>4</sup> Professor Titular do Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil. E-mail: wjbotta@ufscar.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** ligas de alta entropia (LAE); solução sólida multicomponente; estabilidade de fases; segregação química; microscopia eletrônica.

### 1. INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos tradicionais são, em geral, compostos por um ou até dois elementos metálicos principais com adição de outros elementos em pequenas quantidades. Recentemente, as chamadas ligas de alta entropia (LAE) foram descobertas. Como regra geral, essas ligas são compostas por cinco ou mais elementos com porcentagem atômica variando entre 5% e 35%. Como resultado desta mistura de elementos, tem-se o efeito da elevada entropia de mistura destacado, o que possibilita a formação de soluções sólidas multicomponentes, as quais, geralmente, apresentam estruturas cristalinas simples [1]. Por conta disto, essas ligas apresentam excelentes propriedades mecânicas, destacando-se a elevada resistência ao desgaste e à corrosão.

Neste contexto, devido à falta de informações termodinâmicas e cinéticas para sistemas multicomponentes, a estabilidade das fases tem sido amplamente estudada. O presente trabalho propõe uma análise aprofundada da adição de boro na liga equiatômica AlCoCrFeNi, visto que a adição de pequenos teores de boro em LAE favorece a formação de boretos duros, os quais são reportados como sendo extremamente benéficos para a resistência ao desgaste das ligas. Portanto, visando futuras aplicações desta liga como revestimento metálico, o presente trabalho apresentará uma caracterização microestrutural detalhada da liga AlCoCrFeNiB<sub>0,1</sub>, evidenciando a importância de um entendimento aprofundado sobre a formação e o equilíbrio das fases para a elaboração de estratégias voltadas ao design de materiais metálicos avançados.

### 2. METODOLOGIA

Lingotes de 20g das ligas AlCoCrFeNi e AlCoCrFeNiB<sub>0,1</sub> foram fabricados no forno a arco voltaico com eletrodo não consumível de tungstênio, sob atmosfera de argônio, a partir da fusão dos elementos constituintes de elevada pureza (>99,9%). De forma a garantir a homogeneidade da liga, o lingote foi virado e refundido três vezes.

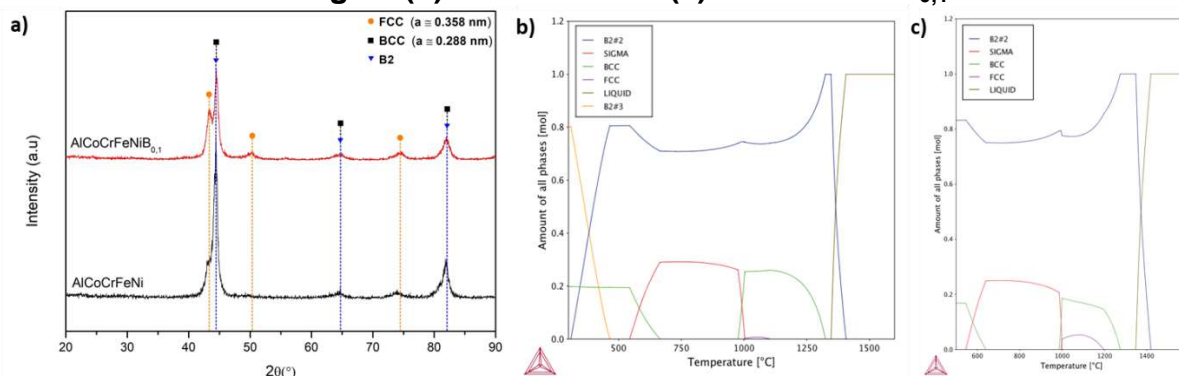
Simulações computacionais (CALPHAD) foram feitas usando o banco de dados TCHEA2 (High Entropy Alloys v2.0) do software Thermo-Calc<sup>®</sup>.

A caracterização por difração de raios-X (DRX) foi realizada utilizando um difratômetro de raios-X Rigaku Geiger-Flex com radiação Cu-K<sub>α</sub> ( $\lambda=0.15406\text{nm}$ ).

Por fim, a caracterização microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, usando um Philips XL-30 FEG, e por microscopia eletrônica de transmissão, usando um FEI Talos F200X operando a 200kv. Ambos os microscópios são equipados com detectores EDS (espectroscopia de raios-X por energia dispersiva), permitindo análises químicas precisas.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

**Figura 1 – (a) Padrão de difração de raios-X (DRX); Simulação no ThermoCalc das ligas: (b) AlCoCrFeNi e (c) AlCoCrFeNiB<sub>0,1</sub>**



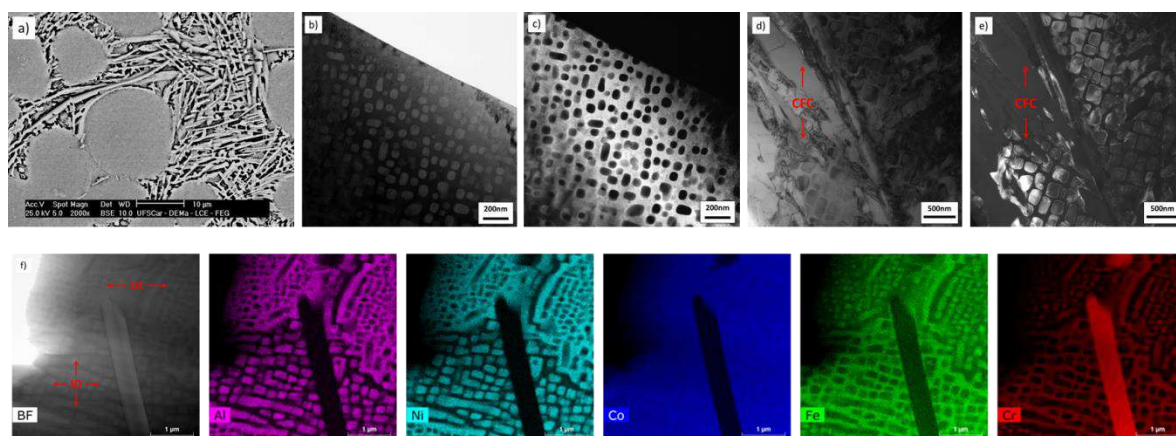
O difratograma acima (Figura 1–(a)) mostra que as ligas, na condição como fabricadas, são constituídas por duas fases: cúbica de corpo centrado (CCC) e cúbica de fase centrada (CFC). Recentemente, alguns estudos têm reportado a presença da fase CCC ordenada, denominada B2, nas LAE contendo alumínio [2]. Como essas duas fases, CCC e B2, apresentam praticamente o mesmo parâmetro de rede, os picos de CCC também podem estar associados à presença da fase B2, o que será comprovado a seguir através das análises realizadas no microscópio eletrônico de transmissão (MET). As simulações computacionais apresentadas nas Figuras 1–b e 1–c evidenciam que ambas as ligas apresentam uma fase primária B2, além de indicar um aumento na fração da fase CFC na liga AlCoCrFeNiB<sub>0,1</sub>. Este fenômeno está associado ao pequeno valor de entalpia de mistura do boro, de forma que sua adição em LAE contendo Cr leva à formação de boretos duros do tipo M<sub>2</sub>B (fase rica em cromo). Como o Cr é responsável pela estabilização das fases CCC/B2 e a adição de boro reduz a quantidade de Cr disponível durante a solidificação, observa-se que ligas de alta entropia contendo boro apresentam um aumento na razão entre as fases CFC e CCC/B2.

A LAE equiatômica AlCoCrFeNi têm sido amplamente estudada por apresentar uma matriz da fase B2 rica em Al-Ni, a qual se decompõem em precipitados da fase CCC ricos em Fe-Cr e pequenas ilhas da fase CFC [2]. Esta liga apresenta um crescimento dendrítico caracterizado por uma pequena segregação química, sendo esta responsável pela alteração na morfologia dos precipitados da fase CCC entre as regiões dendríticas (DC) e interdendríticas (ID).

A adição de boro nesta liga levou à formação de boretos do tipo M<sub>2</sub>B, ricos em Cr, na região interdendrítica, como apresentado na figura 2–(a). Assim como na liga equiatômica, a dendrita é formada por uma matriz da fase B2, rica em alumínio e níquel, com precipitados nanométricos da fase CCC, ricos em ferro e cromo. Essa estrutura é apresentada através das micrografias no modo bright field (BF) e dark field (DF) apresentadas nas Figuras 2–(b) e 2–(c), respectivamente. O DF foi

obtido usando a reflexão 100 da fase B2. Por outro lado, por conta da intensificação da segregação química causada pela adição do boro, a região interdendrítica é formada por uma estrutura complexa constituída de quatro fases: boretos do tipo  $M_2B$  ricos em Cr, matriz da fase CCC rica em Fe-Cr, precipitados da fase B2 ricos em Al-Ni e ilhas da fase CFC ricas em Fe. As micrografias apresentadas nas Figuras 2–(d) e 2–(e) (bright field e dark field, respectivamente) mostram a estrutura da região interdendrítica da liga  $AlCoCrFeNiB_{0,1}$ . A Figura 2–(f) apresenta um mapeamento da composição química na região de interface, evidenciando a mudança na sequência de solidificação da região interdendrítica.

**Figura 2 – Caracterização microestrutural da liga  $AlCoCrFeNiB_{0,1}$  por microscopia eletrônica**



#### 4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados, a seguinte ordem de solidificação pode ser proposta: primeiramente, tem-se a solidificação das dendritas, formando a fase primária B2 rica em Al-Ni e segregando Cr, Fe e B para o líquido presente na frente de solidificação; quando a composição deste líquido atinge uma determinada concentração de boro, inicia-se a formação do boretos do tipo  $M_2B$  ricos em Cr e da fase CCC rica em Cr-Fe de modo cooperativo, similarmente a uma reação eutética. Depois de finalizada a solidificação, tem-se a precipitação da fase B2 na região interdendrítica e da fase CCC na região dendrítica.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu, Microstructures and properties of high-entropy alloys, Progress in Materials Science 61(October 2013) (2014) 1-93.
- [2] T.M. Butler, M.L. Weaver, Investigation of the phase stabilities in AlNiCoCrFe high entropy alloys, Journal of Alloys and Compounds 691 (2017) 119-129.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Nós agradecemos a FAPESP – pelo financiamento da pesquisa através do projeto TEMÁTICO - processo N. 2013 / 05987-8 e através do projeto de INICIAÇÃO CIENTÍFICA- processo N. 2016 / 12601-7



## CONDUTIVIDADE IÔNICA DE VITROCERÂMICAS NASICON OBTIDAS A PARTIR DE DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS

A.D. Fulanetto<sup>1</sup>

A.M. Nieto-Munoz<sup>2</sup>

A.C.M. Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, aluna de iniciação científica, professora (orientadora), respectivamente, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos, SP, Brasil. amandafulanetto.ufscar@gmail.com, acmr@ufscar.br.

<sup>2</sup> Engenharia física, aluna de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais(co-orientadora), Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos, SP, Brasil. cressidiat@gmail.com.

**PALAVRAS-CHAVE:** Vidro, vitrocerâmica, espectroscopia de impedância, condução iônica, eletrólito sólido, estrutura NASICON.

### 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, formas de armazenamento de energia são de extrema importância na tecnologia de equipamentos portáteis. As baterias mais comuns encontradas nesses dispositivos são as baterias de íons lítio, considerado um material com custo elevado devido à sua alta demanda e restrição da extração deste elemento em reservas naturais protegidas, além de estar se esgotando na natureza. Dessa forma, uma motivação é desenvolver novos materiais capazes de armazenar energia que exibam altas condutividades iônicas para sua utilização como eletrólitos sólidos onde o portador de carga não seja o lítio[1,2]. As baterias de sódio constituem uma boa opção como substituinte das baterias de lítio em aplicações estacionárias, ou seja, como baterias de carro ou baterias utilizadas em casas.

Dentre os materiais que podem ser usados como eletrólitos sólidos estão os fosfatos com estrutura NASICON. NASICON é a abreviação do termo Na (sódio) Super Ionic Conductor que são amplamente investigados para aplicações como eletrólito sólido, uma vez que esta estrutura possui canais que permitem o deslocamento de portadores de carga com baixa energia de ativação.

Considerando a importância de desenvolver novos materiais que possam ser usados como eletrólitos sólidos, o presente projeto tem como objetivo determinar a temperatura ideal de cristalização de vidros precursores do sistema NASICON para a composição  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  com  $x = 1,0$ , que permita otimizar a condutividade iônica e encontrar o seu maior valor possível. Os compostos escolhidos para este trabalho constituem uma boa alternativa na procura de eletrólitos sólidos em baterias de íon sódio, já que apresentam condutividades iônicas (da ordem de  $10^{-3} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$  em  $300^\circ\text{C}$ ) adequadas para sua utilização, como eletrólitos sólidos em baterias de temperatura média[4].

### 2. METODOLOGIA

#### 2.1 Preparação das amostras

A composição desenvolvida foi pesada, homogeneizada, fundida, vazada em molde e recozida, assim obtivemos um vidro. As amostras foram tratadas nas temperaturas de  $800^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  e  $950^\circ\text{C}$  por trinta minutos, foram lixadas para o nivelamento das suas superfícies para garantir o contato com os eletrodos no equipamento, além disso foram recobertas com uma superfície de ouro, com o intuito de gerar condução pela amostra para se medir a condutividade.

#### 2.2 Análise térmica, estrutural e microestrutural

Para determinar as temperaturas características dos vidros precursores do Sistema NATP, foi utilizado a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura



(Differential Scanning Calorimetry-DSC). As fases obtidas e microestruturas de cada condição de tratamento das composições foram analisadas por difração de raios-X (DR-X) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente.

### 2.3 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica das vitrocerâmicas do sistema NATP, foi realizada a partir de espectroscopia de impedância complexa (EIC) em uma faixa de temperaturas entre 30°C até 300°C, frequências entre 1 MHz até 0,1 Hz e uma voltagem aplicada de 300 mV.

As medidas da variação da impedância do sistema em relação à frequência podem ser representadas de diferentes maneiras. Uma delas e que foi utilizada nesse trabalho consiste no diagrama de Nyquist. Através do diagrama de Nyquist em diferentes temperaturas, é possível determinar a resistência da amostra, medindo-se o ponto de interseção do semicírculo com a abscissa. No caso de dois semicírculos, obtém-se duas resistências, geralmente atribuídas ao grão e ao contorno de grão.

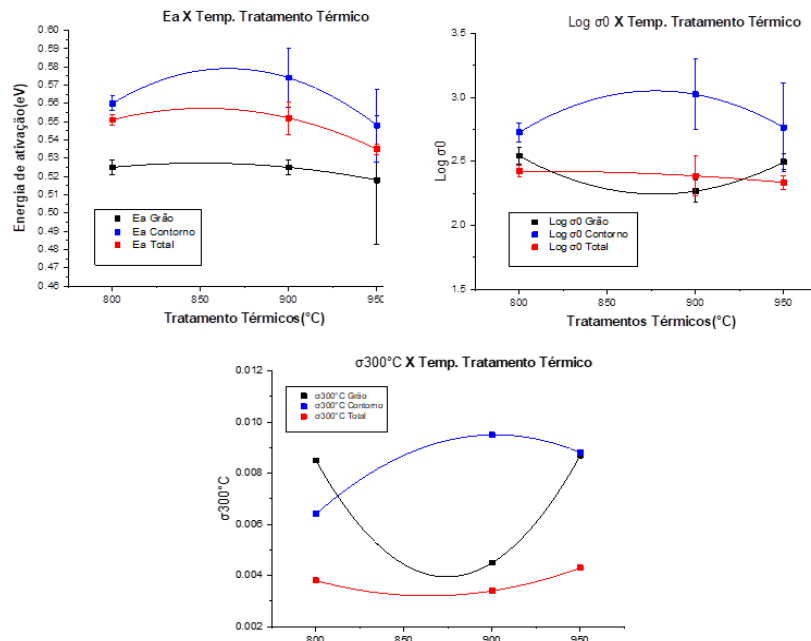
A condutividade total ( $\sigma$ ) da amostra está diretamente vinculada à resistência total, somatória da condutividade do grão e contorno, e seu parâmetro geométrico. Como a condutividade de materiais vitrocerâmicos é um mecanismo termicamente ativado, pode-se utilizar a equação de Arrhenius:  $\sigma = \sigma_0 e^{\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}$ , dessa forma, linearizando essa equação e utilizando os diferentes valores das temperaturas de medida, é possível obter a condutividade em 300°C, o  $\text{Log } \sigma_0$  e a energia de ativação, e assim, é possível analisar as condutividades de cada contribuição do grão e do contorno em separado, caso o diagrama possua definição dos dois semicírculos, e a condutividade total das amostras analisadas.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Verificou-se a partir do DR-X que houve a formação da fase Nasicon desejada, além disso, não houve alteração das fases presentes entre os diferentes tratamentos térmicos e do MEV mostrou grão interconectados com o aumento da temperatura e leve aumento da porosidade no tratamento de 900°C.

Os resultados do comportamento da condutividade em 300°C, energia de ativação e  $\text{Log } \sigma_0$  nas diferentes temperaturas de tratamento térmico são mostrados na Figura 1.

**Figura 1: Resultados finais do comportamento da energia de ativação,  $\text{Log } \sigma_0$  e condutividade em 300°C com as diferentes temperaturas de tratamento térmico**



Para a análise da temperatura de tratamento que possui maior condutividade, se faz necessário analisar os três gráficos em conjunto. O gráfico de energia de ativação, parâmetro mais confiável para se analisar a condutividade de um material, aumenta levemente de 800°C → 900°C devido o aumento da porosidade da microestrutura formada em 900°C, de 900°C→950°C ocorre um decréscimo, devido a maior interligação dos grãos em 950°C, que favorece a movimentação dos portadores de carga. De forma geral, é possível verificar que a energia de ativação tende a diminuir levemente com o aumento da temperatura de tratamento térmico, e como as energias de ativação do contorno foram maiores que do grão, pode-se afirmar que o contorno de grão domina a resposta elétrica do material. O gráfico de  $\text{Log } \sigma_0$ , é importante salientar que os valores obtidos estão dentro da faixa esperada, entre 2 e 3, o que valida as medidas realizadas. Por fim, no gráfico de condutividade, por ser resultado dos valores de energia de ativação e  $\text{Log } \sigma_0$ , pois  $\sigma = \sigma_0 e^{\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}$ , pode-se afirmar que a condutividade total possui um leve aumento, vale também observar que a condutividade do grão de 800°C→900°C decai, pode-se verificar que esse decaimento é gerado devido a diminuição do  $\text{Log } \sigma_0$  do grão nessa mesma faixa, o que pode ser comprovado matematicamente, com a substituição dos devidos valores na equação de Arrhenius.

**Tabela 1 – Resultados obtidos das amostras analisadas deste projeto**

Tratamento Térmico	NATP10								
	Total			Grão			Contorno de Grão		
	$\sigma_{300^\circ\text{C}}$	$\text{Log } \sigma_0$	$E_a$	$\sigma_{300^\circ\text{C}}$	$\text{Log } \sigma_0$	$E_a$	$\sigma_{300^\circ\text{C}}$	$\text{Log } \sigma_0$	$E_a$
	( $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	( $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	(eV)	( $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	( $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	(eV)	( $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	( $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	(eV)
800°C - Amostra 1	4.4E-03	2.543±0.060	0.557±0.003	7.9E-03	2.488±0.106	0.522±0.006	7.9E-03	2.915±0.068	0.571±0.004
800°C - Amostra 2	3.3E-03	2.306±0.029	0.544±0.002	9.1E-03	2.600±0.091	0.528±0.004	6.1E-03	2.540±0.060	0.550±0.003
Média 800°C	3.8E-03	2.424±0.048	0.551±0.003	8.5E-03	2.543±0.063	0.525±0.004	6.4E-03	2.727±0.074	0.560±0.004
850° C	4.6E-03	2.524±0.053	0.553±0.003	Não foi possível separar					
900°C - Amostra 1	2.5E-03	2.141±0.048	0.540±0.003	3.4E-03	2.022±0.066	0.510±0.004	6.3E-03	2.726±0.041	0.560±0.002
900°C - Amostra 2	4.7E-03	2.631±0.053	0.564±0.003	5.9E-03	2.513±0.047	0.539±0.003	1.4E-02	3.322±0.066	0.587±0.004
Média 900°C	3.4E-03	2.386±0.155	0.552±0.009	4.5E-03	2.268±0.083	0.525±0.004	9.5E-03	3.024±0.276	0.574±0.016
950°C - Amostra 1	3.8E-03	2.249±0.077	0.531±0.004	4.8E-03	2.134±0.043	0.506±0.008	1.2E-02	2.928±0.106	0.553±0.006
950°C - Amostra 2	4.7E-03	2.422±0.069	0.541±0.004	1.6E-02	2.859±0.090	0.531±0.005	6.6E-03	2.602±0.062	0.544±0.004
Média 950°C	4.3E-03	2.335±0.053	0.535±0.003	8.7E-03	2.496±0.611	0.518±0.035	8.8E-03	2.765±0.348	0.548±0.020

#### 4. CONCLUSÃO

Os dados indicam que a condutividade aumenta levemente com o aumento das temperaturas de tratamento térmico, entretanto em ordens pouco expressivas, sendo que a amostra mais condutora é a de 950°C. Pode-se afirmar que a microestrutura dos tratamentos são homogêneas, variando com o aumento da interconectividade entre os grãos e um leve aumento da porosidade, mantendo uma boa densidade. Outro fator importante, é a alta reprodutibilidade dos dados obtidos, pois para cada tratamento térmico, foi medido em duplicatas.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. A. Nazri, G. Pistoia, Lithium Batteries: Science and Technology, New York: Springer Science, 2009.
- [2] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A. M. Sastry, "A review of conduction phenomena in Li-ion batteries," Journal of Power Sources, vol. 195, p. 7904–7929, 2010.
- [3] Noguchi Y., Kobayashib E., et al., *Fabrication and performance of all solid state symmetric sodium battery based on NASICON- related compounds*, Electrochimica Acta, 101, 59-65, 2013.
- [4] NIETO-MUNOZ, A.M; Desenvolvimento de vitrocerâmicas com estrutura NASICON condutoras por íon sódio da série  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2015.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPESP, ao LaMaV, à UFSCAR.

## **EFEITOS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS DE TÊMPERA E REVENIMENTO NO AÇO FERRAMENTA TENAX300IM®**

E. V. Spósito<sup>1</sup>  
C. S. Gonçalves<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. eric.sposito@hotmail.com.

<sup>2</sup> Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Villares Metals S.A., Sumaré, São Paulo, Brasil. cristiane.goncalves@villaresmetals.com.

**PALAVRAS-CHAVE:** TENAX300IM®; aço ferramenta; tratamento térmico; dureza; tenacidade.

### **1. INTRODUÇÃO**

O tratamento térmico é um processo que atua como fator-chave na vida útil de ferramentas fabricadas em aços ferramenta para trabalho a quente. Devido às suas aplicações, as principais propriedades metalúrgicas desejáveis a essa classe de material são a tenacidade e a resistência a quente, sem as quais as ferramentas podem sofrer falha prematura, podendo levar a aumentos no custo de produção<sup>(1, 2)</sup>. Por isso, atenção especial deve ser dada aos tratamentos térmicos praticados nesses aços, cujas operações envolvem têmpera e revenimento. O presente trabalho estudou os efeitos das temperaturas de austenitização e de revenimento na condição microestrutural e nas propriedades de dureza e resistência ao impacto do TENAX300IM®, AISI H11 modificado com menor teor de silício, desenvolvido pensando num maior tempo de vida útil das ferramentas industriais confeccionadas em aços ferramenta para trabalho a quente e elaborado por processos especiais de aciaria<sup>(2)</sup>.

### **2. METODOLOGIA**

Foi utilizado um bloco de TENAX300IM® inicialmente no estado recozido. As microestruturas das amostras foram caracterizadas utilizando microscopia óptica após preparação metalográfica e ataque químico com Nital 4% e Villela. Para uma melhor visualização dos contornos de grão e determinação do tamanho destes, optou-se pela utilização de uma variação da técnica de oxidação dos contornos, de acordo com a norma ASTM E112.

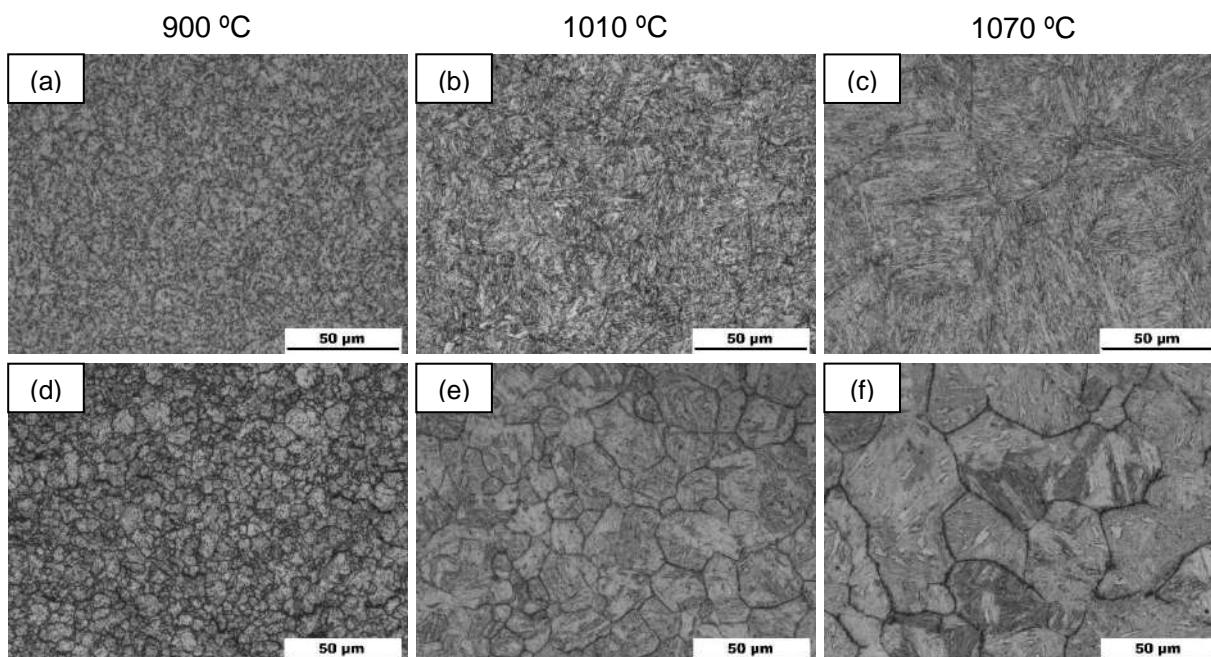
Para levantamento das curvas de revenimento foram utilizados corpos de prova de 20 x 20 x 20 mm, tratados em diferentes ciclos térmicos, com tempo de encharque de 30 minutos em diversas temperaturas de austenização e posterior resfriamento em óleo com agitação. Também foi realizado duplo revenimento de 2 horas cada em diversas temperaturas, com resfriamento ao ar calmo. A tenacidade foi avaliada indiretamente via ensaio de impacto, tendo sido utilizados corpos de prova Charpy-V com dimensões finais 10 x 10 x 55 mm. As amostras foram austenitizadas a 1010 °C com tempo de encharque de 30 minutos, temperadas em óleo com agitação e então revenidas duplamente por 2 horas em diversas temperaturas, com resfriamento ao ar calmo.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A Figura 1 apresenta as microestruturas do TENAX300IM® tratado termicamente para diferentes condições. Em geral, as microestruturas são compostas predominantemente por martensita revenida e finos precipitados de carbonetos de elementos de liga. É notório que o tamanho de grão aumenta conforme o aumento da temperatura de austenitização. A literatura<sup>(3, 4)</sup> indica que a elevação da temperatura resulta em diminuição da quantidade de carbonetos secundários não dissolvidos na estrutura, sugerindo que maiores volumes de carbonetos finamente distribuídos influenciam positivamente na resistência ao crescimento de grão.

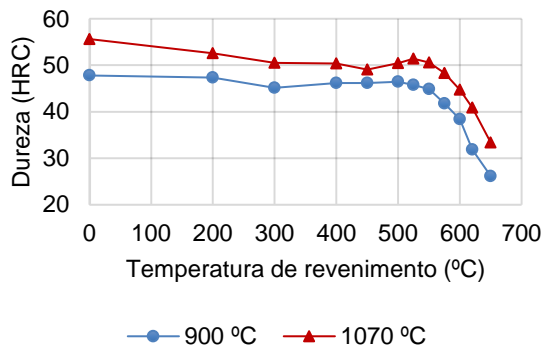
Da Figura 2 é possível inferir que a elevação da temperatura de austenitização, considerando a faixa de temperaturas estudadas, promove um acréscimo de dureza. Este efeito está diretamente relacionado com níveis mais elevados de elementos de liga na matriz martensítica<sup>(3, 4, 5)</sup>, pois os diversos carbonetos presentes se tornam instáveis e são dissolvidos, contribuindo, assim, para um incremento no teor de carbono em solução com o ferro, o que produz uma martensita mais dura. Já da Figura 3 é possível depreender que, em decorrência de fenômenos de amaciamento termicamente ativados durante o revenimento (recuperação e redistribuição de carbono na matriz) e coalescimento e esferoidização de carbonetos<sup>(4, 5)</sup>, a dureza sofre um decréscimo e a energia de absorção no impacto sofre um acréscimo, ou seja, existe um compromisso inverso entre a dureza e a resistência ao impacto do aço.

**Figura 1 – Microestruturas do TENAX300IM® austenitizado em diferentes temperaturas. Ampliações originais de 500X. (a), (b) e (c) amostras revenidas a 600 °C 2x2h e atacadas com Nital 4%; (d), (e) e (f) amostras temperadas com contornos de grão evidenciados e atacadas com Villela**

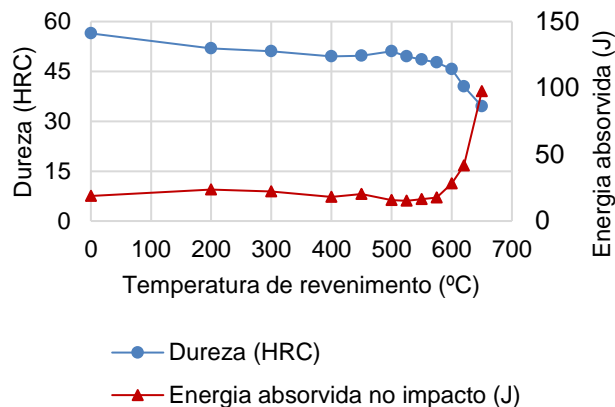




**Figura 2 – Curvas de revenimento para diferentes temperaturas de austenitização**



**Figura 3 – Dureza e energia absorvida no impacto em função da temperatura de revenimento. Austenitização a 1010 °C**



#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados permitiram concluir que austenitizações em temperaturas mais elevadas resultaram em maior dureza, porém a custo de aumento de tamanho de grão; para incremento do nível de resistência ao impacto (tenacidade) pode ser realizado o tratamento de revenimento. Em decorrência disso, para uma maior vida útil da ferramenta confeccionada com esses materiais, além da escolha do aço com composição química e qualidade mais adequadas, também devem ser praticados tratamentos térmicos que produzam os níveis necessários das propriedades estudadas.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) GONÇALVES, C. S. Efeito do Processo de Nitretação sob Plasma no Comportamento em Fadiga Térmica dos Aços Ferramenta para Moldes para Injeção de Alumínio sob Pressão. 2012. 147f. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- (2) MESQUITA, R. A.; FRANÇA, L. C.; BARBOSA, C. A. Desenvolvimento de um Novo Aço Ferramenta para Trabalho a Quente com Tenacidade Otimizada. 57º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, São Paulo, julho 2002.
- (3) OKORAFOR, O. E. Fracture Toughness of M2 and H13 Alloy Tool Steels. Materials Science and Technology, vol. 3, pp. 118-124, 1987.
- (4) SCHMIDT, M. L. Effect of Austenitizing Temperature on Laboratory Treated and Large Section Sizes of H-13 Tool Steels. Tool materials for Molds and Dies. Colorado: Colorado School of Mines Press, pp. 118-164, 1987.
- (5) OKUNO, T. Effect of Microstructure on the Toughness of Hot Work Tool Steels, AISI H10, H13 and H10. Transactions ISIJ, vol. 27, pp. 51-59, 1987.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à Villares Metals S.A., pela disponibilização da matéria-prima e equipamentos utilizados neste trabalho.



## CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DE BORRACHA DE PNEU MOÍDA, GTR, PROCESSADA E DESVULCANIZADA POR SSSP

L. S., Martins<sup>1</sup>  
C. H., Scuracchio<sup>2</sup>  
L. B., Canto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, graduando, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. lucas.smartins@outlook.com.

<sup>2</sup> Engenharia de Materiais, professor doutor, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. carlos.scu@ufscar.br.

<sup>3</sup> Química com Atribuições Tecnológicas, professor doutor, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. leonardo@ufscar.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** Desvulcanização; Extrusão no estado sólido; Borracha de pneu; Reciclagem; Teor de gel.

### 1. INTRODUÇÃO

Artefatos elastoméricos apresentam elevada demanda mundial nos mais diversos setores (automobilístico, aeroespacial, calçadista, eletrônica, etc.). Estes artefatos são feitos de polímeros quase sempre vulcanizados, com característica termorrígida, sendo que o processo de desvulcanização para reciclagem desses materiais é de extrema importância industrial e econômica.

A vulcanização desses compostos consiste na formação de ligações cruzadas de enxofre entre as cadeias poliméricas<sup>1</sup> do artefato, de forma a elevar rigidez, resistência química e ao rasgamento do material, conferindo aplicações únicas. Esse processo se dá em temperaturas elevadas, variando tipicamente entre 140 e 200°C, e com a adição de aceleradores químicos, retardantes, ativadores, etc. Como consequência da vulcanização, o elastômero agora termorrígido se torna insolúvel e infusível, impossibilitando sua reciclagem por vias tradicionais aplicadas a termoplásticos.

De acordo com Khait e Carr (2001)<sup>2</sup>, métodos para reciclagem destes artefatos elastoméricos estão sendo estudados desde a década de 80 por grupos de cientistas russos, e, dentre estes métodos, a extrusão no estado sólido (*Solid-State Shear Pulverization* – SSSP ou S<sup>3</sup>P) será o utilizado neste trabalho. O método consiste em extrudar o material em uma extrusora de rosca dupla corrotacional e interpenetrante, sem a presença de matriz, promovendo, através de cisalhamento característico aplicado ao material e outros efeitos mecânicos e químicos, a desvulcanização parcial dos compostos. Dessa forma, o impedimento químico proveniente das ligações cruzadas é reduzido, permitindo que o material seja reaquecido e até mesmo reutilizado em uma formulação contendo material virgem, por exemplo. Com isso, o produto torna-se reutilizável, diminuindo seu descarte inadequado.

O objetivo desse trabalho é, portanto, avaliar o grau de desvulcanização conferido à borracha de pneu moída, *Ground Tire Rubber* (GTR), após sucessivas extrusões em uma extrusora de rosca dupla, a diferentes temperaturas de processamento.

### 2. METODOLOGIA

A obtenção dos compostos desvulcanizados se deu através de processamento em uma extrusora dupla-rosca da marca APV Baker Ltd. com

diâmetro 19 mm e razão L/D = 40. O perfil de rosca, a vazão e a velocidade de rosca foram mantidos fixos. Extrudou-se o material de 1 a 4 vezes, nas temperaturas de 100, 150 e 200°C.

Realizou-se então granulometria do material por peneiramento em peneiras de diferentes aberturas e vibração forçada.

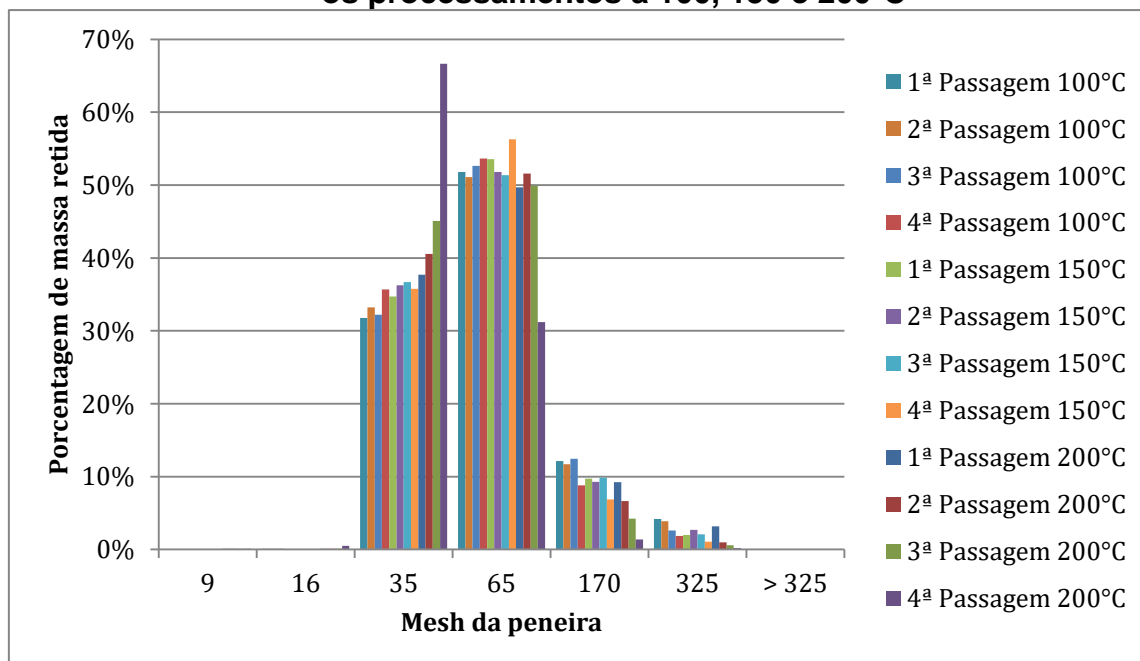
Para avaliação da eficiência do processo de desvulcanização, utilizou-se o método de cálculo do teor de gel (fração não solúvel) via extração Soxhlet, de forma a comparar os teores de gel do material não extrudado e dos compostos após o processamento. As amostras foram submetidas à extração em tolueno para determinação da porcentagem de desvulcanização, de acordo com a equação (1) abaixo:

$$\% \text{Desvulcanização} = \frac{\text{perda de massa}}{\text{massa inicial}} * 100\% \quad (1)$$

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

Os gráficos a seguir contem os resultados da granulometria por vibração forçada:

**Figura 1 – Gráfico de porcentagem de massa retida por *mesh* de peneira para os processamentos a 100, 150 e 200°C**



No gráfico, as primeiras quatro barras para cada divisão de mesh representam a distribuição para 100°C – 1ª, 2ª, 3ª e 4ª passagem, respectivamente –, as quatro seguintes para 150°C e as quatro últimas para 200°C

Observou-se que à medida que se aumentava a temperatura de processamento, obtinha-se uma distribuição de grãos cada vez mais concentrada no *mesh* 35 e menos concentrada para o *mesh* 170 e *mesh* 325. Em nenhum dos casos observou-se grãos que eram capazes de passar pela peneira de *mesh* 325, para particulados mais finos. A porcentagem de massa retida na peneira de *mesh* 65 foi o dado que apresentou maior constância para as diferentes temperaturas, mantendo-se aproximadamente entre 50 e 55% da massa total.

**Tabela 1 – Porcentagens de desvulcanização obtidas para as diferentes passagens e temperaturas de processamento**

TEMPERATURA (°C)	NÚMERO DE PASSAGENS	% DE DESVULCANIZAÇÃO
Material não processado	-	10,8
100	1	11,6
100	2	11,8
100	3	11,0
100	4	11,8
150	1	11,9
150	2	10,8
150	3	11,5
150	4	12,7
200	1	11,5
200	2	13,0
200	3	13,1
200	4	13,0

O ensaio realizado permitiu verificação da diminuição da fração gel das amostras, fazendo com que a borracha GTR se tornasse mais solúvel em tolueno à medida que se elevava a temperatura de processamento e o número de passagens. No entanto, essa variação de porcentagem de desvulcanização apresentou aumento relativamente pequeno, o que sugere que outros métodos de verificação de tal fenômeno devem ser aplicados em conjunto – como, por exemplo, cálculo das densidades de ligações cruzadas e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Não houve aumento significativo da porcentagem de desvulcanização a partir da segunda passagem pela extrusora nas temperaturas estudadas.

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos implicam na verificação da eficácia relativa do método de extrusão no estado sólido, ainda que as porcentagens de desvulcanização segundo as extrações tenham sido da ordem de 1 a 2% maiores após o processamento. Embora os dados obtidos pela granulometria sejam aparentemente mais conclusivos que os obtidos para o cálculo da porcentagem de desvulcanização via extração Soxhlet, é possível perceber, em ambos os casos, os efeitos da ação mecanoquímica do processo de SSSP no que diz respeito à desvulcanização dos compostos e alterações granulométricas do material pulverizado.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 5.1.: CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Ciência dos Polímeros. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2010. 280 p.
- 5.2.: KHAIT, K.; CARR, S. H. Solid-State Shear Pulverization: A New Polymer Processing and Powder technology. Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 2001.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo incentivo e apoio financeiro, ao DEMa e à Pró-Reitoria de Pesquisa da UFSCar.

## OTIMIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA DE VITROCERÂMICA DENTÁRIA DE DISSILICATO DE LÍTIO VISANDO MELHORAR A RESISTÊNCIA À FADIGA

A.S. Sampaio<sup>1</sup>

V.M. Sglavo<sup>2</sup>

Villas Bôas, M.O.C.<sup>1</sup>

B. F. Vallerine<sup>3</sup>

Zanotto E.D.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, aluna de iniciação científica, professora (co-orientadora) e professor (orientador), respectivamente, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos, SP, Brasil. anelisessampaio@gmail.com, marianaoc@yahoo.com.br, dedz@ufscar.br.

<sup>2</sup> Engenharia de Materiais, professor (co-orientador), Università Degli Studi di Trento, Dipartimento Ingegneria Industriale, Trento, Trentino, Itália. vincenzo.sglavo@unitn.it.

<sup>3</sup> Odontologia, aluna de mestrado, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, Brasil. bruvallerini@hotmail.com.

**PALAVRAS-CHAVE:** Dissilicato de lítio; próteses odontológicas; fadiga dinâmica.

### 1. INTRODUÇÃO

Os materiais odontológicos vêm ganhando cada vez mais espaço no ambiente de pesquisa devido a grande preocupação estética e funcional dos pacientes, levando à substituição de próteses totalmente metálicas ou ligas metálicas revestidas com porcelana por próteses cerâmicas ou restaurações unitárias como as facetas. Dentre as cerâmicas, as vitrocerâmicas (VC) de dissilicato de lítio (LS2) permitem aliar resistência mecânica com estética - devido sua elevada translucidez - produzindo um efeito muito similar ao dos dentes naturais [1].

As VC comerciais à base LS2 possuem resistência à flexão biaxial de até 400 MPa, mas o trabalho de Höland [2] mostrou que é possível chegar a valores de até  $(740 \pm 80)$  MPa, evidenciando que essa propriedade pode ainda ser otimizada. Buscando isso, no Laboratório de materiais vitreos (LaMaV da UFSCar) durante o doutorado de Mariana O. C. Villas Bôas, foram desenvolvidos dois tipos de VC para próteses, um deles para processamento por injeção e o outro por *Computer-Aided Design/ Computer-Aided Manufacturing* (CAD/CAM).

Estes já foram avaliados por técnicas como solubilidade química (dentro da norma), translucidez (diferentes níveis de translucidez e similares aos materiais comerciais), citotoxicidade (inerte) e dureza (similar ao esmalte dental). Além destas propriedades medidas, em um trabalho paralelo está sendo avaliada a resistência mecânica à flexão biaxial, pois a norma ISO 6872, define a aplicação dos materiais para próteses dentárias de acordo com a sua solubilidade química e resistência à flexão. Porém, por se tratar de um material destinado a próteses odontológicas, outra característica importante que deve ser analisada é a resistência à fadiga.

Com isso, o objetivo dessa pesquisa foi avaliar a fadiga dinâmica da vitrocerâmica desenvolvida pelo LaMaV, para CAD/CAM, com diferentes frações cristalinas e tamanho de cristais, visando avaliar qual dentre essas microestruturas, proporciona melhor propriedade. No trabalho D. Li [3] foi avaliada a influência do tamanho de cristais correlacionado com o comportamento mecânico. Contudo, é importante salientar que além do tamanho dos cristais, a fração cristalina do LS2 também é determinante na longevidade das próteses.

### 2. METODOLOGIA

#### 2.1 Preparação das amostras

A composição desenvolvida foi pesada, homogeneizada, fundida, vazada em molde e recozida. Assim, obtivemos um vidro no formato de barra (40x15x15 mm) que

foi nucleado em diferentes tempos (3 e 6 horas) para obter uma microestrutura com diferentes frações e tamanho de cristais essa barra foi cortada em barrinhas (18x4x1,8 mm). Após o corte elas passaram por tratamentos térmicos de crescimento de cristais, para que a transformação de fase de metassilicato para LS2 ocorresse. As amostras tratadas foram lixadas e polidas até chegar na espessura de  $1,2 \pm 0,2$  mm, de acordo com a norma ISO 6872 [4] que estipula as condições de preparo para amostras de flexão quatro pontos.

## 2.2 Análise das microestruturas

As fases obtidas e microestruturas de cada condição de nucleação (3 e 6 horas) foram analisadas por difração de raios-X (DR-X) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente.

## 2.3 Teste de Fadiga Dinâmica

Os ensaios de fadiga dinâmica foram realizados em Trento – TN (Itália). As condições de ensaio foram estipuladas de acordo com o artigo do professor Vincenzo M. Sglavo [5], no qual os autores fazem testes de fadiga dinâmica de amostras com indentação de Vickers, de forma a obter os parâmetros geométricos mecânicos de fratura, usualmente considerados constantes. Dessa forma, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de flexão quatro pontos simétrico na máquina MTS. As barrinhas foram posicionadas no dispositivo com duas endentações feitas na face inferior da amostra distantes 4mm. A distância entre os apoios superiores é de 16 mm e dos superiores é de 8 mm.

Assim, foram testadas 50 amostras, 25 de cada condição, em água destilada à 37° C (simulando o ambiente bucal), usando 5 velocidades variando de 10 µm/min a 10 mm/min correspondendo a taxas de 0,1 MPa/s–300 MPa/s. Dentre as 50 amostras, 10 foram separadas para serem testadas em óleo de silicone (anteriormente aquecidas a 120° C para retirada de umidade) usando 10 mm/min. As endentações que não romperam após o teste em ambiente inerte foram analisadas no microscópio óptico para que o tamanho da trinca ( $c_m$ ) e a tensão de ruptura ( $\sigma_m$ ) fossem medidas.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Verificou-se a partir do DR-X e do MEV que os cristais das amostras com nucleação 6h são menores e sua fração cristalina maior quando comparadas com as de nucleação 3h.

Os resultados da fadiga dinâmica são mostrados na Figura 1. A tensão ( $\sigma$ ) medida em água destilada a 37° C cresce com aumento da taxa ( $d\sigma/dt$ ), para ambas condições analisadas (nucleação de 3h e 6h). A reta obtida do gráfico de **log( $\sigma$ ) versus log( $d\sigma/dt$ )** foi usada para obtenção dos parâmetros,  $n$  e  $v_o$ , que definem o comportamento de fadiga de vidros e VC através da equação 1 [6]:

$$v = v_o \left( \frac{K_I}{K_{IC}} \right)^n \quad (\text{equação 1})$$

onde  $v$  é a velocidade da trinca subcrítica ( $dc/dt$ ) e  $K_I$  o fator de intensidade de tensão aplicado. Para amostras endentadas, a tensão e taxa estão relacionadas pela equação 2:

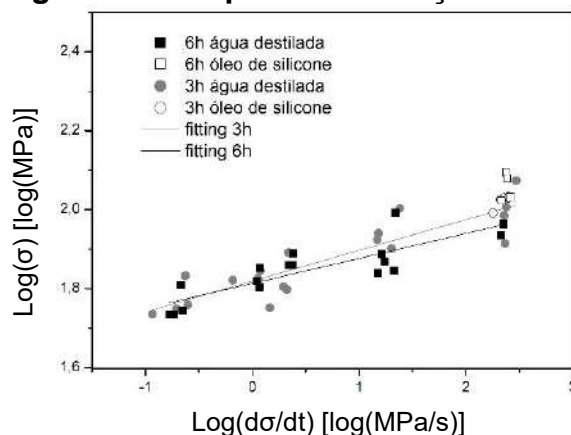
$$\sigma_f = \left( \frac{2,84n'^{0,462}\sigma_m^n c_m}{v_o} \right)^{\frac{1}{n'+1}} \left( \frac{d\sigma}{dt} \right)^{\frac{1}{n'+1}} \quad (\text{equação 2})$$

na qual  $c_m$  e  $\sigma_m$  são, respectivamente, o comprimento da trinca e a tensão de ruptura



das amostras medidas em ambiente inerte e  $n'=0,763n$ .

**Figura 1 – Fadiga dinâmica para as condições de nucleação 3h e 6h**



Os valores de  $c_m$ ,  $\sigma_m$ ,  $n$  e  $v_0$  são mostrados na tabela 1, a seguir.

**Tabela 1 – Comprimento da trinca,  $c_m$ , e tensão obtida em ambiente inerte,  $\sigma_m$ , e os parâmetros de fadiga dinâmica ( $n$  e  $v_0$ ) para ambos tempos de nucleação**

Nucleação	$c_m$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\sigma_m$ [MPa]	$n$	$v_0$ [mm/s]
3h	$120 \pm 12$	$103 \pm 5$	15	2,5
6h	$139 \pm 3$	$114 \pm 9$	19	90

Os valores de  $n$  e  $v_0$  foram calculados a partir do gráfico da figura 1 e da equação 2. Esses parâmetros serão usados para estimar o tempo no qual o material resiste à fadiga sob uma determinada tensão aplicada.

#### 4. CONCLUSÃO

Os dados indicam que a tensão de ruptura decresce com o decréscimo da taxa de estresse e isso significa que ambos materiais apresentam uma fadiga dinâmica, o que pode ser pelo crescimento subcrítico da fratura. A magnitude do decaimento da força de ruptura com o decréscimo da taxa de estresse, contudo, também depende da fração cristalina e do tamanho dos cristais, sendo que essa magnitude cresce na ordem  $3h > 6h$ . Sendo assim, pode-se concluir que o material com nucleação de 6h possui a melhor resistência à fadiga se comparado com o de 3h.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CLAUSEN JO, TARA MA, KERN M. *Dynamic fatigue and fracture resistance of non-retentive all-ceramic full coverage molar restorations. Influence of ceramic material and preparation design*. Dent Mater 2010; 26: 533-538.
- [2] Höland, W.; Rheinberger, V.; Apel, E.; van't Hoen, C. *Principles and Phenomena of bioengineering with glass-ceramics for dental restoration*. J. Eur. Ceram. Soc. 2007, 27.
- [3] D LI, JW GUO, XS WANG, SF ZHANG, L HE. *Effects of crystal size on the mechanical properties of a lithium disilicate glass-ceramic*. Materials Science and Engineering, 2016 – Elsevier
- [4] ISO 6872, *Dentistry – Ceramic Materials*, 2008.
- [5] V. M. Sglavo; T. Micheletti; S. Di Cuonzo. *Influence of crack geometry and loading mode on fracture and fatigue of soda-lime-silica glass*. Phys. Chem. Glasses, 2003, 44 (5), 337–44.
- [6] V. M. Sglavo; D. J. Green. *Indentation fatigue testing of soda-lime-silicate glass*. Journal Of Materials Science 34 (1999) 579– 585.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPESP, ao LaMaV, à UFSCAR e à Università di Trento.

## SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA DE FERROS FUNDIDOS COM ADIÇÃO DE BORO

L. S Braguin<sup>1</sup>  
C.R.M Afonso<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, graduanda, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP - Brasil. ssluana90@gmail.com.

<sup>2</sup> Engenharia de Materiais, Doutor, Universidade Federal de São Carlos - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia (CCET), São Carlos, SP - Brasil. conrado@ufscar.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** ligas vítreas; ligas ferrosas; metais amorfos.

### 1. INTRODUÇÃO

Quando um metal líquido é resfriado desde sua temperatura de fusão, inicia-se a nucleação dos átomos que se posicionam de forma ordenada, em uma estrutura que se repete por todo o volume do material, sendo chamado de sólido cristalino. Esse processo geralmente ocorre em metais ou ligas metálicas, entretanto, sob certas condições, é possível obter ligas metálicas solidificadas a partir do estado líquido, cujos átomos se ordenam de forma aleatória. Tais sólidos recebem a denominação de metais amorfos ou vítreos, que podem ser obtidos através de altas taxas de resfriamento das ligas desde o estado líquido.

Metais vítreos possuem propriedades superiores aos cristalinos como maior resistência mecânica e a corrosão. Essas propriedades são decorrentes da homogeneidade estrutural e da ausência de estrutura cristalina. A deformação nos metais vítreos ocorre por bandas de cisalhamento ao invés de movimento das discordâncias e iterações das mesmas com os contornos de grãos, como nos metais cristalinos.

Desde a descoberta das ligas amorfas na década de 60 as composições a base de ferro vêm sendo estudadas em várias combinações e sua flexibilidade de propriedades permite diferentes modos de cristalização.

O presente projeto teve como objetivo estudar ligas amorfas a base de ferro (ferro fundido branco) com diferentes porcentagens de boro, avaliando a tendência de formação de fase amorfa (TFA). Após análise das propriedades das ligas, aquela com as propriedades procuradas será estudada e caracterizada adicionando-se nióbio em sua composição.

### 2. METODOLOGIA

Foram preparadas cargas de cerca de 30g para fusão em forno eletrovoltaico em atmosfera inerte (gás argônio). As composições das ligas estudadas foram:  $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{95}\text{B}_5$ ;  $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{92}\text{B}_8$ ;  $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_{12}$ ; e  $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$  (%at).

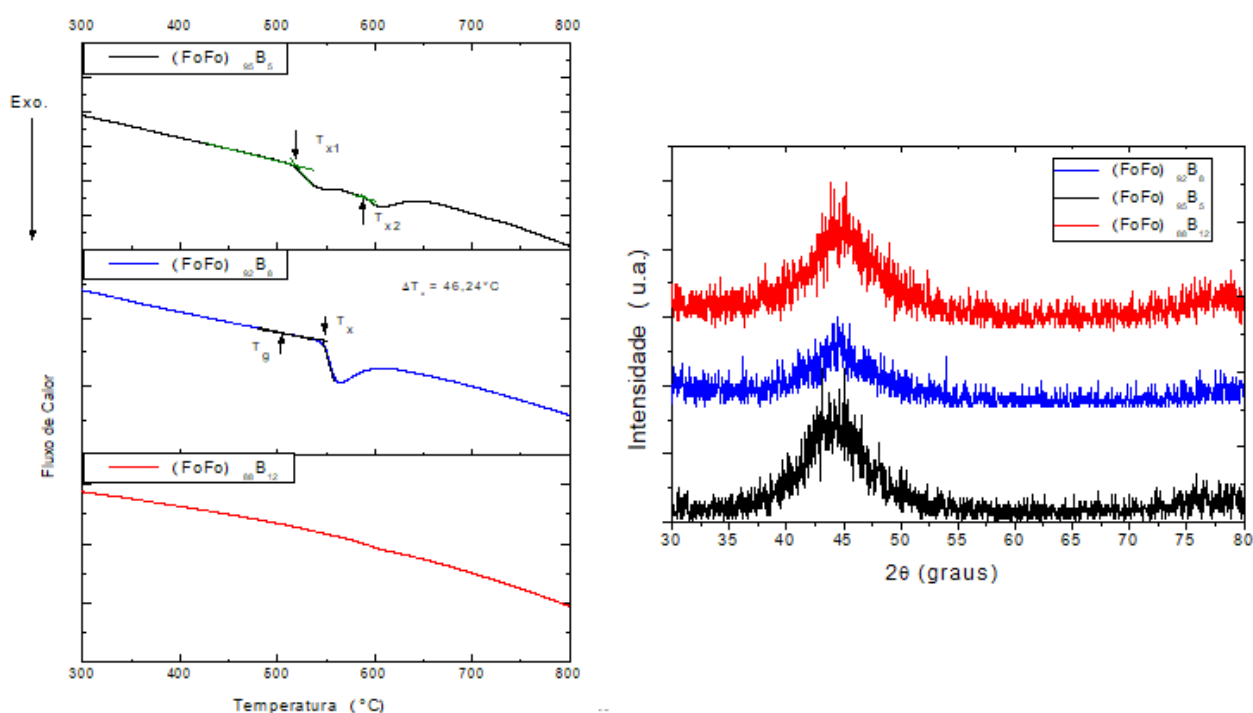
Posteriormente, realizou-se solidificação rápida em forno a arco Discovery®, produzindo chapas finas de 1 e 2mm, e em forno *melt spinning*, produzindo fitas. As amostras preparadas por *melt spinning*, resfriadas a uma taxa de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  K/s, serviram como referência para análise de TFA.

Após processamento das ligas, estas foram submetidas a caracterizações por difração de raios-X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microdureza Vickers.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

As primeiras análises consideraram as ligas de ferro fundido branco com adição de boro de 5, 8 e 12%at, processadas por forno *melt spinning*. Os resultados de calorimetria exploratória diferencial e de difração de raios-X seguem na figura 1.

**Figura 1: Termograma e difratograma das fitas obtidas para composições  $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2$ ,  $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{95}\text{B}_5$  e  $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{92}\text{B}_8$  (%at)**



Os termogramas mostraram que há a presença de picos exotérmicos apenas nas composições de ferro fundido com adição de 5 a 8%at de boro, sugerindo a transformação de fases amorfas presentes, em fases cristalinas. A partir do termograma foi possível a obtenção de temperaturas características como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), transição cristalina ( $T_x$ ) e cálculo do  $\Delta T_x$ . Para a mostra com adição de 12%at de boro não foi identificado um pico de cristalização bem definido. A amostra com adição de 8%at de boro mostrou um  $\Delta T_x$  de  $46,24^\circ\text{C}$ . Na amostra com adição de 5%at de boro houve a formação de dois picos de cristalização que podem se referir a alterações de fases cristalinas metaestáveis e não de fase amorfa.

Os difratogramas das fitas mostram o halo da fase amorfa e os picos da fase Fe- $\alpha$ , provocando uma diminuição da tendência de formação de fases amorfas dessas ligas. A amostra com adição de 5%at de boro mostrou uma melhor TFA para esta análise, com um halo característico maior que as demais. A presença do halo em torno do pico principal da fase Fe- $\alpha$  é característico de uma estrutura de nanocristais da fase Fe- $\alpha$  embebidos numa fase amorfa residual<sup>1</sup>.

As análises das chapas mostraram um aumento da intensidade dos picos com o aumento da espessura devido à diminuição da taxa de resfriamento para maiores espessuras. A comparação entre diferentes composições foi realizada para chapas

de 1mm de espessura. O DRX mostrou um maior pico de ferrita para a amostra com adição de 8% de boro em comparação com as demais (5 e 12% de boro). Apesar do resultado, esta composição foi escolhida para estudo de adição de nióbio devido à maior TFA obtida na análise das fitas. Baseando-se nos resultados da literatura a adição de nióbio escolhida foi de 4%at.

Os resultados obtidos para a liga  $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$  (%at) processada por *melt spinning* mostrou difratograma com halo característico de materiais amorfos e um  $\Delta T_x$  de 58,06°C obtido por DSC. A maior liberação de energia nos fenômenos de cristalização da liga com adição de boro e nióbio em comparação com a liga com adição de apenas de boro sugere maior fração de fase amorfa presente. Adicionalmente, a análise na chapa dessa liga mostrou a presença de fases similares à liga sem adição de nióbio. Assim, estão presentes as fases Fe- $\gamma$ , Fe- $\alpha$ , Fe<sub>2</sub>B, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, além de fases intermetálicas com nióbio.

Finalmente a análise de microdureza para as ligas estudadas mostrou que a liga com adição de 8% de boro teve dureza de  $1360 \pm 47$  (HV<sub>1,0</sub>) na análise da chapa de 1mm, resultado próximo ao obtido na liga com adição de 12% boro. A liga com adição de nióbio obteve resultados similares a liga em que se baseou para a chapa de 1mm e dureza maior que a liga de adição de 12% de boro para a chapa de 2mm ( $1405 \pm 31$  HV<sub>1,0</sub>).

#### 4. CONCLUSÃO

Em relação aos resultados obtidos para as ligas de ferro fundido com adição de boro, a liga  $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{92}\text{B}_8$  (%at) mostrou uma melhor tendência de formação de fase amorfa (TFA) com base na análise de DSC. A liga com adição de nióbio  $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$  (%at), mostrou maior tendência de formação de fase amorfa através de análises de DRX e DSC, comparada com as demais ligas, e melhores resultados de dureza Vickers, comparada com a liga na qual foi baseada (com adição de 8%at de boro).

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AFONSO, C. R. M. **Conformação por spray de ligas amorfizáveis a base de ferro com característica de magnetos moles**. 2004.161f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- 2 BONAVIDA, L.F. **Conformação por spray da liga formadora de fase amorfa Fe<sub>66</sub>B<sub>30</sub>Nb<sub>4</sub>**. 2008.131f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- 3 KIMINAMI, C. S. et al. Partial crystallization and corrosion resistance of amorphous Fe-Cr-M-B (M=Mo, Nb) alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 2651-2657, out. 2010.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro através do Projeto Temático n°: 2005/59594-0 e da bolsa de Iniciação Científica n°: 128024/2013-5.

# MOAGEM REATIVA E PROPRIEDADES DE ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA DO SISTEMA Mg-Ti-Zr-V-Fe-Co-Ni

V, Aranda<sup>1</sup>; D.R. Leiva<sup>3</sup>; W.J. Botta<sup>4</sup>, G. Zepon<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia de Materiais, Graduando, UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. vini\_aranda@hotmail.com

<sup>2</sup> Professor Doutor em Engenharia de Materiais, Doutor, UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. zepon@ufscar.br

<sup>3</sup> Professor Doutor em Engenharia de Materiais, Doutor, UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. daniel.leiva@ufscar.br

<sup>4</sup> Professor Doutor em Engenharia de Materiais, Doutor, UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. wjbotta@ufscar.br

**PALAVRAS-CHAVE:** Absorção de hidrogênio<sup>1</sup>; ligas de alta entropia <sup>2</sup>; hidrogênio <sup>3</sup>; moagem reativa <sup>4</sup>; palavra-chave <sup>5</sup>.

## 1. INTRODUÇÃO

Dentro do contexto do desenvolvimento científico e tecnológico a fim de se armazenar energia de maneira eficiente, o hidrogênio se destaca por se ser um vetor energético com elevada capacidade calorífica, contudo, a eficácia em sua armazenagem é um desafio. Ligas de alta entropia (LAE) são formadas por pelo menos cinco elementos, com frações atômicas variando entre 5%at. e 35 %at., e podem apresentar a formação de soluções sólidas estendidas com estruturas cristalinas simples como CCC (cúbica de corpo centrado) e CFC (cúbica de face centrada), ou uma mistura de ambas. A liga TiZrNbMoV apresenta capacidade de absorção de hidrogênio de cerca de 2,5%p, atingindo esta capacidade em 25 minutos quando hydrogenada à 50 °C e 85 bar de H<sub>2</sub>, sem qualquer tipo de ativação [1]. No presente trabalho foram selecionadas quatro composições de ligas de alta entropia, a saber: MgZrTiVFe, MgZrTiVFe<sub>2</sub>, MgZrTiVFe<sub>0,66</sub>Co<sub>0,66</sub>Ni<sub>0,66</sub>, ZrTiVFe<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>, a fim de avaliar a estrutura e propriedades de armazenagem de hidrogênio das ligas.

## 2. METODOLOGIA

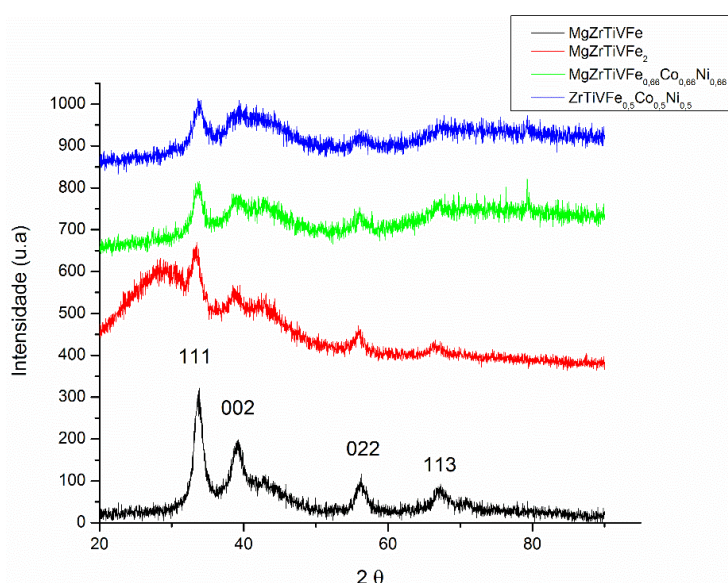
Para síntese das ligas, utilizou-se um moinho planetário de alta energia.. Foram utilizadas 25 bolas de moagem, sendo 15 bolas com diâmetro de 8 mm e 10 bolas com diâmetro de 10 mm. A caracterização dos pós obtidos por moagem de alta energia foi realizada por análise de difração de raios-X (DRX) para determinação da estrutura cristalina das ligas, possibilitando determinar as fases formadas, bem como por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, análises térmicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e espectrometria de massa (QMS), foram realizadas para observar a ocorrência de eventos endotérmicos atrelados com a perda de massa e liberação de gases, permitindo afirmar a ocorrência da dessorção de hidrogênio.

## 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS



A figura 1 apresenta a comparação dos difratogramas de raios-X das quatro composições como moídas. Os picos da liga MgZrTiVFe são bastante nítidos e suas posições e intensidades relativas indicam a formação de uma fase majoritária com rede de bravais do tipo CFC e com parâmetro de rede  $a = 4,600 \text{ \AA}$ . Esta estrutura é similar a apresentada pela liga  $\text{MgTiZrFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$  sintetizada por moagem reativa que foi reportada em [2]. As ligas  $\text{MgZrTiVFe}_2$ ,  $\text{MgZrTiVFe}_{0,66}\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,66}$  e  $\text{ZrTiVFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$  também apresentaram tais picos referentes a esta fase CFC, contudo, as intensidades foram reduzidas e um pico largo, próximo a  $42^\circ$  torna-se mais intenso. No difratograma da liga  $\text{ZrTiVFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$  este alargamento é mais pronunciado de forma que não é possível resolver o pico 002 da estrutura CFC e o pico a  $42^\circ$ . Este resultado mostra que embora as ligas apresentem composições distintas, a fase majoritária presente em todas elas apresentam a mesma estrutura cristalina.

Figura 1. DRX das quatro composições todos após 24h de moagem sob 3,0 MPa de  $\text{H}_2$  à 600 rpm –  $\text{MgZrTiVFe}$ ;  $\text{MgZrTiVFe}_2$ ;  $\text{MgZrTiVFe}_{0,66}\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,66}$ ;  $\text{ZrTiVFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$

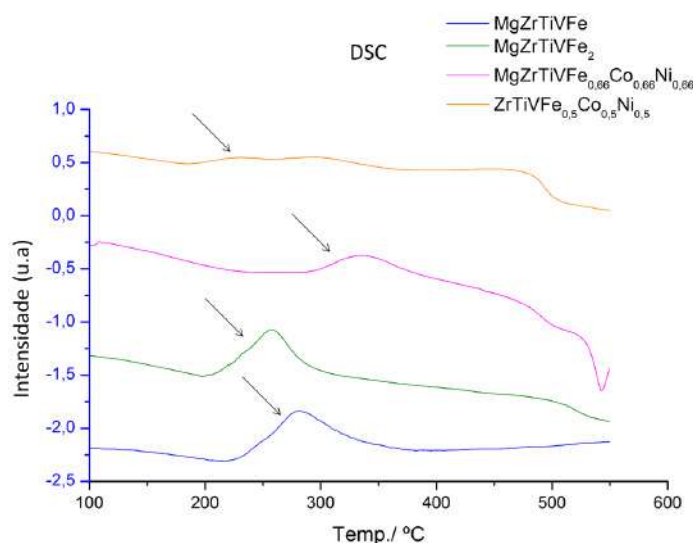


Pode-se observar que a liga  $\text{MgTiVZrFe}$  apresentou um pico endotérmico relacionado a liberação de hidrogênio como visto na figura 2 onde a temperatura de início de liberação de hidrogênio (*on-set*) foi de  $225^\circ\text{C}$  com pico em  $275^\circ\text{C}$ , sendo que a liberação de hidrogênio encerrou-se apenas em  $550^\circ\text{C}$ . A liga  $\text{MgZrTiVFe}_2$ , apresenta como a liga anterior uma reação endotérmica, como também um pico relacionado com a liberação de hidrogênio. Pela figura 2 a temperatura de liberação de hidrogênio (*on-set*) foi de  $220^\circ\text{C}$  com pico em  $260^\circ\text{C}$  se encerrando em  $500^\circ\text{C}$ . A liga  $\text{MgZrTiVFe}_{0,66}\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,66}$  apresenta reação endotérmica relacionado com a liberação de hidrogênio, sendo que através da figura 2, pode-se observar que o *on-set* ocorre em cerca de  $250^\circ\text{C}$  com pico em  $340^\circ\text{C}$ , estendendo-se até  $480^\circ\text{C}$ . Para a liga  $\text{ZrTiVFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$  apresentou dois picos de liberação de hidrogênio, porém, não são tão perceptíveis com as demais ligas. Dessa forma, o *on-set* ocorre em  $210^\circ\text{C}$  com picos em  $250^\circ\text{C}$  e  $450^\circ\text{C}$  estendendo-se até  $500^\circ\text{C}$ .

Para as duas primeiras ligas,  $\text{MgZrTiVFe}$  e  $\text{MgZrTiVFe}_2$ , temos partículas maiores que  $100 \mu\text{m}$ , mostrando que ambas as ligas formaram grandes aglomerados comparando com a granulometria inicial dos pós que variaram entre  $149 \mu\text{m}$  a  $44 \mu\text{m}$ . Estas partículas grosseiras estão envoltas de partículas menores

da ordem de 10  $\mu\text{m}$  ou menos. As ligas  $\text{MgZrTiVFe}_{0,66}\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,66}$  e  $\text{ZrTiVFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$  apresentam granulometria menores que 20  $\mu\text{m}$  sem a presença de particulados grosseiros.

Figura 2. Curvas de DSC das quatro ligas como moídas.



#### 4. CONCLUSÃO

As quatro ligas estudadas,  $\text{MgZrTiVFe}$ ,  $\text{MgZrTiVFe}_2$ ,  $\text{MgZrTiVFe}_{0,66}\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,66}$ , e  $\text{ZrTiVFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ , quando produzidas por moagem reativa apresentam como fase majoritária uma fase CFC com parâmetro de rede de 4,6 Å. Os pós produzidos por moagem reativa das ligas  $\text{MgZrTiVFe}$ ,  $\text{MgZrTiVFe}_2$ , apresentaram uma distribuição de partícula bimodal com aglomerados da ordem de 100  $\mu\text{m}$  envoltos de partículas menores da ordem de 10  $\mu\text{m}$ . Contudo, as ligas  $\text{MgZrTiVFe}_{0,66}\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,66}$ ,  $\text{ZrTiVFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ , apresentaram pós com uma distribuição mais fina de partículas, com tamanhos entre 5 e 10  $\mu\text{m}$ . As quatro ligas estudadas apresentaram nos ensaios de DSC eventos endotérmicos relacionados à liberação de hidrogênio, confirmado pelas análises de QMS. Porém, em faixas de temperatura de dessorção diferentes.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.: I.Kunce, M.Polanski, J.Bystrzycki, **Microstructure and hydrogen storage properties of a TiZrNbMoV high entropy alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS)**, Int.J.Hydrogen Energy.39(2014), 9904–9910.doi:10.1016/j.ijhydene.2014.02.067
- 2.: G. Zepon, D.R. Leiva, R.B. Strozi, A. Bedoch, S.J.A. Figueroa, T.T. Ishikawa, W.J. Botta, **Hydrogen-induced phase transition of  $\text{MgZrTiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$  high entropy alloy**, Int. J. Hydrogen Energy. 43 (2018), 1702–1708. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.11.106

#### 6. AGRADECIMENTOS

À FAPESP, pelo apoio financeiro e institucional. Aos Professores Dr. Guilherme Zepon, Dr. Daniel Rodrigo leiva e Dr. Walter José Botta Filho, pelo auxílio e oportunidade.

## **AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TIPO DE RESFRIAMENTO EM UMA CERÂMICA SOBRE AS CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS E MICROESTRUTURAIS**

F.A.R, Praça<sup>1</sup>  
M.E.F, Cabral<sup>2</sup>  
C.L.S, Santos<sup>3</sup>  
S.A.P, Mota<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais, Marabá, Pará, Brasil. E-mail: fabricioalex20@gmail.com.

<sup>2</sup>Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais, Marabá, Pará, Brasil. E-mail: dudamariafc3@gmail.com.

<sup>3</sup>Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais, Marabá, Pará, Brasil. E-mail: kiolucas123@hotmail.com

<sup>4</sup>Doutor em Engenharia, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. E-mail: silviomota@unifesspa.edu.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** temperatura; cerâmica; tempo; homogeneização; microestrutura

### **1. INTRODUÇÃO**

Os blocos cerâmicos são componentes construtivos utilizados em alvenaria (vedação ou estrutural). A alvenaria estrutural é uma estrutura de blocos com capacidade para resistir à compressão [1].

A alvenaria estrutural vem assumindo, uma importante posição no mercado brasileiro da construção habitacional nos últimos anos. A indústria de cerâmica vermelha fornece produtos como blocos de vedação e estrutural, telhas, tijolos, lajotas, tubos e outros [2]. A formulação de nossa pesquisa teve como componentes a argila que foi homogeneizada junto a escória de alto forno e Lama vermelha. A pesquisa busca analisar o efeito do tipo de resfriamento das formulações sobre algumas características mecânicas e microestruturais.

### **2. METODOLOGIA**

Os materiais utilizados no processo foram argila, escória de alto forno (EAF) e lama vermelha (LV). A adição dos dois últimos foi utilizada para obtermos resultados melhores que nas cerâmicas tradicionais, com a mistura desses resíduos nas formulações das cerâmicas estruturais, porém não é nosso objetivo nesse trabalho.

Os equipamentos utilizados foram moinho de bolas marca Solab modelo SL-35, prensa hidráulica marca Marcon, Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), forno tipo mufla modelo MA 385/3, forno de resistência elétrica modelo INTI FE1350 e máquina universal de ensaios marca EMIC D10000.

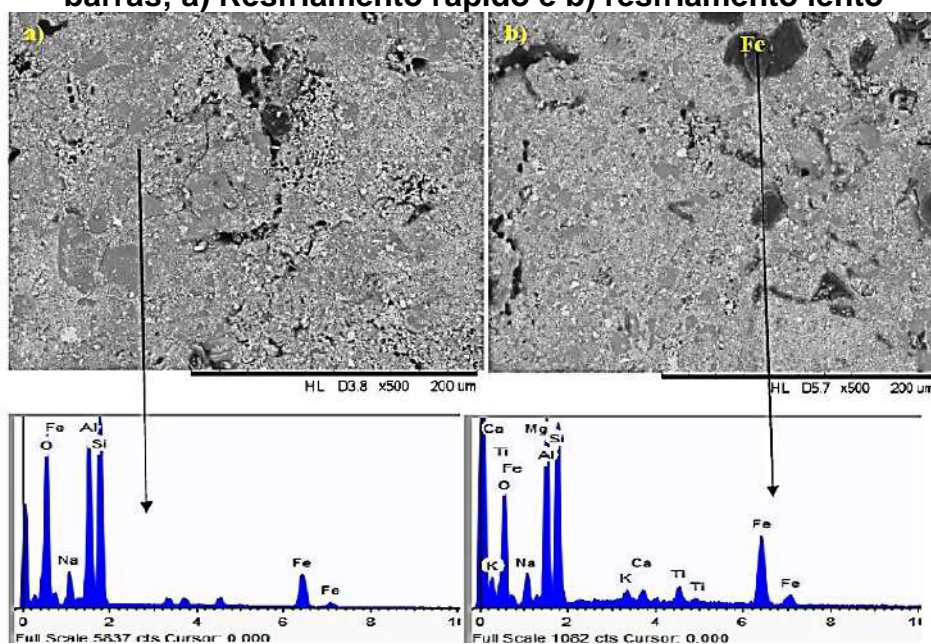
Os materiais foram secos, macerados e classificados em uma malha de 100 mesh Tyler, posteriormente foi feita a caracterização microestrutural e da composição das amostras em estudo. Em seguida foi misturado os materiais em moinho de bolas e posteriormente colocados na forma das barrinhas para serem prensados a 4 toneladas, em seguida as amostras foram calcinadas a 300°C por 2 horas, passando esses processos, os corpos de prova foram divididos em 2 grupos, A e B, no qual o

grupo A, foi sinterizado à 1100°C e retirado imediatamente após o tempo de 2 horas e meia, submetido a um resfriamento rápido a temperatura ambiente, o grupo B passou pelo mesmo processo porém foi resfriado lentamente dentro do forno e retirado após 24 horas.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

Em nossa pesquisa foram feitas 08 formulações, no entanto será apresentada apenas uma das formulações que tem o nome F7, com concentração in natura de 58% argila, 40% de lava vermelha e 2% de Escória, nela obtivemos ótimos resultados. Por EDS temos a composição química da F7 a seguir: 39,71% Oxigênio, 12,51% Alumínio, 16,44% Silício, 0,90% Potássio, 2,40% Titânio, 21,87% Ferro, 4,28% Sódio, 1,46% Cálcio. A seguir podemos observar as micrografias da Figura 1 que demonstra a diferença que ocorre em decorrência dos diferentes métodos de resfriamento.

**Figura 1 - Micrografia por MEV com aumento de 500X da F7 em forma de barras; a) Resfriamento rápido e b) resfriamento lento**



Fonte: Autor (2018)

Nota-se que na Figura 1-b existe uma microestrutura mais homogênea em relação a Figura 1-a, a qual, sofreu um resfriamento rápido, demonstrando que o tipo de resfriamento afeta diretamente na microestrutura dos materiais. O resfriamento rápido possivelmente interfere na resistência mecânica da amostra já que apresenta uma maior quantidade de fissuras que se tornam causadoras de tensões, isso contribui para a redução da resistência mecânica do material.

Foram feitas as seguintes caracterizações tecnológicas: Retração Linear, esta medida é determinada pela relação entre o comprimento inicial do corpo de prova e o comprimento depois da secagem; Módulo de Ruptura à flexão em Três pontos (ou simples), foi utilizada uma máquina de Ensaios Mecânicos Universal do Laboratório de Ensaios Destrutivos, seguindo as determinações da norma NBR 15310/2005 (Componentes cerâmicos — Telhas — Terminologia, requisitos e métodos de ensaio).



Pode-se enfatizar que, todas as propriedades ficaram dentro dos limites permitidos pelas normas. Tais resultados podem ser observados na Tabela 1 e Tabela 2.

**Tabela 1 - Resultados obtidos para Retração Linear de Queima (RL)**

FORMULAÇÕES	RL (%) - RESF. RÁPIDO (A)		RL (%) - RESF. LENTO(B)	
	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
7	12,07	0,88	12,38	±0,49

**Fonte:** Autor (2017)

Comparando os resultados de RL entre os dois processos, não foi observado grande diferença entre os mesmos. Isso se deve ao fato que os compostos apresentam a mesma formulação, além disso, devido a presença de zeólitas, as quais, forçam uma grande redução de volume por ocasião das operações de secagem e queima.

**Tabela 2 - Resultados obtidos no ensaio de Módulo de Ruptura à Flexão (MRF)**

FORMULAÇÕES	MRF (KGF/CM²) - RESF. RÁPIDO		MRF (KGF/CM²) - RESF. LENTO	
	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
7	61,28	5,77	122,13	±32,85

**Fonte:** Autor (2017)

A formulação F7 em relação a MRF, foi observado um aumento significativo em relação ao resfriamento lento. Isso se deve ao alto teor de LV, devido sua composição química com elevado teor de NaOH e fundentes eficientes, demonstra ser um material promissor para contribuir na melhoria da resistência mecânica, sem necessariamente aumentar a temperatura de sinterização. Além disso, o aumento dos grãos possibilitou uma diminuição dos números de vazios na microestrutura, fortalecendo a mesma.

#### 4. CONCLUSÃO

Podemos perceber que o resfriamento afetou diretamente a resistência mecânica das amostras, no que tange a microestrutura das formulações que foram submetidas a um resfriamento rápido, apresentaram uma quantidade maior de fissuras em relação as que resfriaram lentamente dentro do forno, isso contribuiu para a redução da MRF das amostras resfriadas rapidamente. Pode-se ressaltar que, a amostra de resfriamento rápido ainda apresentou um excelente resultado em comparação com os dados da literatura.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TEIXEIRA, J. S.; FERNANDES, H. A.; **Patologias em Alvenaria Estrutural de Blocos Cerâmicos**. 2014.
- [2] DUTRA, R. P. S. **Efeito da velocidade de aquecimento nas propriedades de produtos da cerâmica estrutural**. 2007, 138p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN/PPgCEM, Natal – RN.



## PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HÉLICES NAVAIS FABRICADAS A PARTIR DE ALUMÍNIO RECICLADO

Primeiro Autor (<M.M.M>, <FILHO>)<sup>1</sup>

Primeiro Coautor (<F.A>, <GONÇALVEIS>)<sup>2</sup>

Segundo Coautor (<R.K.R>, <SOUZA>)<sup>3</sup>

Terceiro Coautor (<M.C>, <CALDAS>)<sup>4</sup>

Quarto Coautor (<A.S>, <ROGRIGUES>)<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de materiais, graduando, Universidade Federal do Pará - UFPA, Ananindeua, Pará/Brasil. mauriciomateriais16@gmail.com.

<sup>2</sup> Engenheiro metalúrgico, doutor, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará - IFPA, Pará/Brasil. fernando.goncalves@ifpa.edu.br.

<sup>3</sup> Técnico em metalurgia, aluna, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará - IFPA, Pará/Brasil. reh.trab@gmail.com.

<sup>4</sup> Técnico em metalurgia, aluno, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará - IFPA, Pará/Brasil. mateuscaldas181294@gmail.com.

<sup>5</sup> Técnico em metalurgia, aluna, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará - IFPA, Pará/Brasil. aleiep@yahoo.com.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** alumínio reciclado 1; hélice naval 2; fundição 3.

### 1. INTRODUÇÃO

Na região amazônica, as vastas regiões fluviais navegáveis são um fator para a grande utilização de propulsores navais. Assim, há muitas fábricas improvisadas que utilizam técnicas empíricas de fundição, empregando o alumínio como metal para a fabricação de peças<sup>4</sup>.

As atrativas propriedades físicas, químicas, mecânicas e metalúrgicas do alumínio e suas ligas viabilizam sua utilização para produção de hélices<sup>2</sup>. Outro objetivo é a reciclagem do metal, em que apenas 5% da energia são gastas, comparadas a obtenção do alumínio primário. Além disso, as sucatas de alumínio nas grandes cidades são abundantes<sup>1</sup>.

Neste trabalho, o objetivo é a reciclagem do alumínio para a fabricação de hélices navais, caracterizando os defeitos de fundição, composição química e suas propriedades mecânicas.

### 2. METODOLOGIA

Os materiais utilizados foram caixa de madeira, areia, aglomerantes, massalotes, modelo (hélice) e talco. Primeiramente, a areia foi peneirada e misturada com aglomerante (bentonita). Após esse processo, a areia foi colocada na caixa de madeira para a fase de moldagem, na qual foi utilizado um modelo de metal (Figura 2 – (A), (B) e (C)). Essa foi a etapa mais difícil do processo. Após a finalização do molde de areia, a cavidade foi preenchida pelo alumínio na fase líquida, resultando no produto semiacabado (Figura 2-(E), (F) e (G)). A figura 1 mostra o fluxograma das etapas do processo de fundição aplicadas nesse trabalho.

**Figura 1 - Fluxograma**



**FIGURA 2 - Etapas de produção da hélice**



Fonte: Próprio autor

Após a fabricação dos propulsores, a última etapa foi o acabamento, no qual foram retirados o canal de vazamento, rebarba e perfuração (Figura 2-H). Na etapa de vazamento, uma amostra foi tirada para analisar a composição química através da Fluorescência de Raios-X (FRX) e uma das pás, após a solidificação, foi seccionada para ensaio de dureza.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 MOLDAGEM E DEFEITO DE FUNDIÇÃO

A Figura 2-C mostra a retirada do modelo que era de alumínio. Pelo fato da peça ser de metal e possuir geometria complexa, sua retirada necessitava de uma atenção maior para não ocorrer rompimento das paredes adjacentes ao modelo. O talco tem uma função importante para a desmoldagem, visto que ele serve como uma barreira antiaderente entre modelo e areia.

Os defeitos de fundição detectados visualmente na superfície das hélices foram poros e vazios (Figura 3- (A) e (B)). No processo de fundição em areia, existem variáveis que devem ser controladas, tais como temperatura de vazamento, altura e tempo de vazamento, composição química, areia (granulometria, umidade, aglutinante e composição) entre outros. Devido à falta de controle dessas variáveis, algumas hélices apresentaram defeitos<sup>3</sup>.

**Figura 3 - Defeitos de fundição (A) e (B)/Retirada das rebarbas (C) e (D)**



Fonte: Próprio autor

### 3.2 ANÁLISE QUÍMICA E DUREZA

As hélices fabricadas possuem composição mostrada na tabela 4. Este material é oriundo de latinhas de alumínio, que apresentam uma variedade de elementos químicos como impurezas silício e ferro. Essa diversidade de elementos é devido à heterogeneidade das latinhas com variação da composição do corpo, tampa e anel das latinhas<sup>4</sup>. A dureza Brinell apresentou resultados homogêneos mostrados na tabela 5 e a figura 4 mostra as endentações, sendo o centro o ponto de referência.

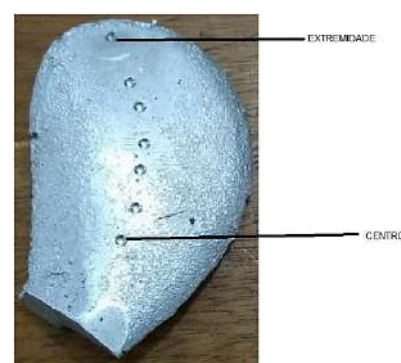
Tabela 4: composição química

ELEMENTOS	%
Al	94,86
Mg	2,954
Si	0,3665
Mn	1,016
Fe	0,5936
Cu	0,213

Tabela 5: dureza da hélice

Distância (cm)	Dureza HB
0	44,8
7,4	44,8
10,9	50,3
14,5	40,2
18,2	44,8
22,1	40,2
25,7	47,4

Figura 4 – Impressões das endentações



Fonte: Próprio autor

## 4. CONCLUSÃO

Em suma, a fabricação de hélices em moldes de areia é um processo bastante complexo em que as variáveis influenciam no produto final. O uso de latinhas de alumínio como material para a fabricação do propulsor naval é importante, pois o alumínio leva milhares de anos para se decompor na natureza, sendo 100% reciclável. Os resultados da dureza demonstraram que o material possui uma resistência bastante homogênea, mesmo com a variação de elementos e impureza do metal.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

<sup>1</sup>ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO – ABAL. **Alumínio brasileiro: soluções para uma vida sustentável**. São Paulo, 2017

<sup>2</sup>CALLISTER, W. D. J. Livro: **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 9 ed. Rio de Janeiro. Editora GNE, 2016.

<sup>3</sup>CHIAVERINI, V. **Tecnologia mecânica: processo de fabricação e tratamento térmico**. 2 ed. São Paulo: McGraw-Hill, 1986.

<sup>4</sup>STIEVEN, G. M.; SOARES, D. R. S.; SILVA, J. V. M.; MOREIRA A. L. S. I. **Proposta metodológica à fabricação artesanal de propulsores navais tipo hélice em municípios paraenses**. 8º Congresso brasileiro de engenharia de fabricação. Salvador, 2015.

## **ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UMA CERÂMICA ESTRUTURAL EM FUNÇÃO DA ADIÇÃO DE REJEITOS INDUSTRIAIS.**

M.E.F, Cabral<sup>1</sup>

P.H.P, Aragão<sup>2</sup>

F.A.R, Praça<sup>3</sup>

S.A.P, Mota<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. Dudamariafc3@gmail.com

<sup>2</sup> Graduando em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. pedroc Pacheco@live.com

<sup>3</sup> Graduando em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. Fabricioalex20@gmail.com

<sup>4</sup> Engenharia Química, Doutor, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. silviomota@unifesspa.edu.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** argila, lama vermelha, escória, propriedades mecânicas.

### **1 INTRODUÇÃO**

O resultado da atividade de algumas indústrias do setor primário (Siderurgia, Metalurgia e produção de Alumínio Primário) vem acompanhado da geração de uma grande quantidade de resíduos, que na maioria das vezes é depositada em ambientes próximos às fábricas, devido ao elevado custo que representam o transporte, tratamento e a gestão adequada destes resíduos<sup>1</sup>.

A indústria de materiais cerâmicos apresenta um grande potencial para absorver os rejeitos sólidos industriais. O processo construtivo utilizando alvenaria estrutural tem-se destacado na construção civil. No entanto os blocos estruturais cerâmicos devem apresentar características físicas e mecânicas adequadas para tal finalidade<sup>2</sup>. Tendo em vista todas essas características o presente trabalho irá tratar sobre a análise das propriedades mecânicas de cerâmicas estruturais em função da mistura de lama vermelha, escória de alto forno e argila sinterizadas à 1100°C.

### **2. METODOLOGIA**

Os materiais utilizados foram a argila e dois tipos de rejeitos industriais (lama vermelha e a escória de alto forno). A argila foi fornecida pela Cerâmica Itapuã, localizada em Marabá, Pará. E em relação aos rejeitos, a lama vermelha foi fornecida pela empresa Hidro Alunorte, situada em Barcarena, próxima à região da cidade de Belém, e a escória foi cedida pela empresa Sinobras S.A., situada em Marabá, Pará. Os equipamentos utilizados foram uma prensa hidráulica marca Marcon, com capacidade para 15 toneladas, possuindo uma matriz com dimensões de 20 x 60 x 6 mm<sup>3</sup>. Foram utilizados os equipamentos forno tipo mufla modelo MA 385/3, e um forno de resistência elétrica modelo INTI FE1350. Para realizar o ensaio de resistência à flexão foi utilizado a máquina universal de ensaios marca EMIC D10000. No processamento foram utilizadas formulações com 15g, uma contendo somente argila, outra apenas com lama vermelha e posteriormente uma mistura de argila, lama vermelha e escória de alto forno, como mostra a Tabela 1.

**Tabela 1- Formulações utilizadas neste trabalho**

Formulações	Argila	Lama Vermelha	Escória de AF
F0	100%	-	-
F1	-	100%	-
F2	88%	10%	2%

As composições formuladas foram escolhidas, levando-se em conta os melhores resultados obtidos para as características microestruturais e para avaliar as propriedades tecnológicas das misturas conformadas adicionando dois tipos de rejeitos à massa cerâmica. Estas misturas foram homogeneizadas em moinho de bolas à seco durante 40 minutos, posteriormente, as misturas foram guardadas em sacos plásticos para posterior prensagem e tratamento térmico.

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

**Tabela 2- Resultados obtidos no ensaio de Absorção de Água**

Formulação	Média (%)	Desvio Padrão (%)
F0	16,99	± 2,65
F1	7,12	± 0,09
F2	13,36	± 0,44

Com a análise dos dados da Tabela 2, observa-se que o índice de absorção de água, de acordo com a NBR 15310/2005 e NBR 15270/2005, a amostra que não está dentro da variação (8 a 22% para telhas) foi apenas a formulação F1, no entanto atende o limite aceitável que é de até 20 %. Esta menor absorção de água para as amostras com LV, é explicada pela presença dos seus multicomponentes bem como pela sua característica hidrofóbica, favorecendo uma grande redução de volume por ocasião das operações de secagem e sinterização.

**Tabela 3- Resultados para Porosidade Aparente (PA)**

Formulação	Média (%)	Desvio Padrão (%)
F0	18,34	± 0,78
F1	36,85	± 2,51
F2	26,79	± 2,36

Na Tabela 3 observa-se os resultados para porosidade aparente das formulações produzidas, observa-se que a formulação F2 teve um aumento na porosidade em relação a F0. F1 com 100% de LV apresentou o maior resultado de PA, mostrando que a LV apresenta elevada porosidade após a queima, especificamente nessa temperatura (1100°C). Isso se deve a nova conformação



oriunda da elevada porcentagem de óxido de ferro, bem como a presença de elementos com resistência térmica como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ .

**Tabela 4- Resultados obtidos para Densidade Aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )**

Formulação	Média	Desvio Padrão
F0	1,57	$\pm 0,10$
F1	2,38	$\pm 0,06$
F2	2,00	$\pm 0,24$

Observa-se na Tabela 4 que para a formulação F1 e F2, os resultados corroboram os dados anteriores, devido ao aumento no teor de LV, há um aumento também na densidade aparente, isso se deve a presença de finos no particulado, bem como a porosidade obtida.

**Tabela 5- Resultados obtidos no ensaio de módulo de ruptura à flexão ( $\text{Kgf}/\text{cm}^2$ )**

Formulação	Média	Desvio Padrão
F0	52,66	$\pm 2,26$
F1	41,49	$\pm 2,53$
F2	56,91	$\pm 3,34$

O módulo de ruptura à flexão, conforme esperado, aumentou na F2 devido ao aumento do teor de LV, cuja composição química com elevado teor e interações dos íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  com os demais componentes tanto da argila, quanto da escória, demonstram ser um material promissor para contribuir na melhoria da resistência mecânica, sem necessariamente aumentar a temperatura de sinterização.

#### 4- CONCLUSÃO

Pode-se concluir no presente trabalho que a mistura dos rejeitos juntamente com a argila fornece propriedades mecânicas com resultados satisfatórios em comparação as formulações que possuem apenas lama vermelha ou escória e as cerâmicas estruturais já utilizadas comercialmente.

#### 5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

<sup>1</sup>MERCURY, J.M.R; MORAES, E.C; MONTEIRO, C.M.O; **Estudo do Comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha**. São Luis – MA. Revista Matéria, v. 15, n. 3, pp. 445 – 460, 2010

<sup>2</sup>MACÊDO, A. N.; et al. **Comportamento de blocos cerâmicos estruturais produzidos a partir da mistura de lama vermelha e argila**. Belém-PA. Ambient. constr. [online]. vol.11, n.4, pp.25-36, 2011.

## CONCENTRAÇÃO DO ELEMENTO TITÂNIO PRESENTE NA LAMA VERMELHA VIA SÍNTESE POR COMBUSTÃO

Pedro Henrique Pacheco Aragão<sup>1</sup>  
Petrus Duarte Cabral<sup>2</sup>  
Beatriz Cordeiro De Bona<sup>3</sup>  
Silvio Alex Pereira da Mota<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. pedrocacheco@live.com

<sup>2</sup> Graduando em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. duartepetrusc@gmail.com

<sup>3</sup> Graduando em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. beatriz.unifesspa@hotmail.com

<sup>4</sup> Engenharia Química, Doutor, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil. silviomota@unifesspa.edu.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** titânio; síntese por combustão; lama vermelha; carbonato de sódio

### 1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho foi utilizado o rejeito Lama Vermelha, proveniente do beneficiamento da bauxita, juntamente com o composto químico Carbonato de Sódio, como matérias primas para a recuperação do titânio através do processo de síntese por combustão.

A lama vermelha, por ser um resíduo altamente alcalino ( $\text{pH} \geq 10$ ), possui impactos ambientais negativos e os riscos associados ao descarte deste resíduo e têm se apresentado como um grande desafio para a indústria do alumínio que é responsável por gerar cerca de 120 milhões de toneladas por ano desse resíduo (RESENDE, 2012).

O carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) é um químico alcalino que pode ser refinado do minério trona, encontrado em depósitos naturais, ou fabricado a partir de diversos processos químicos. É um sal branco e translúcido que se encontra no estado sólido, à temperatura ambiente (PEREIRA, 2015).

Síntese de combustão ou síntese auto-propagante é uma forma eficaz, método de baixo custo para a produção de vários materiais industrialmente úteis. Hoje a síntese de combustão tornar-se uma abordagem muito popular para a preparação de nanomateriais (FREITAS et al, 2010).

### 2. METODOLOGIA

Na realização deste trabalho utilizou-se como matéria-prima, a Lama Vermelha e o Carbonato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), com teor de pureza acima de 90%. O combustível empregado foi a ureia  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$  com teor de pureza superior a 90%. As vidrarias utilizadas foram: vidro de relógio, bastão de vidro, cadinho e espátula. Os equipamentos empregados foram: balança, peneira, estufa, chapa aquecedora, forno mufla e equipamentos de caracterização microestrutural e composicional.

Para a realização do processo de combustão foi necessário a determinação de uma formulação composta por Lama Vermelha, Carbonato de Sódio e o agente propelente, ureia. Antes da realização dos procedimentos experimentais se fez necessário a realização do cálculo das valências dos elementos constituintes das matérias-primas, assim como do combustível. E em seguida o cálculo para determinação da massa necessária de cada percussor para a realização desta síntese. A maioria dos elementos possuem mais de um NOX, por tanto, foram considerados os valores mais comumente encontrados nas condições ambientes.

## 2.1 FORMULAÇÃO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Devido à grande quantidade de combustível em peso encontrada nos cálculos realizados, optou-se por realizar o experimento com uma relação combustível/ matéria prima proporcionalmente menor, realizando a síntese com apenas 3% da massa combustível. A formulação final foi constituída, em peso, por 91,6% de ureia, 7,3% de Lama Vermelha e 1,1% de Carbonato de Sódio.

Para o experimento, primeiramente pesou-se a quantidade necessária de matéria prima, peneirou-se em uma peneira de 325 Mesh, realizou-se a secagem das amostras a 120°C por aproximadamente 1 hora em uma estufa. Após a secagem, acrescentou-se o combustível e despejou-se a mistura em um cadinho. Em seguida aqueceu-se o cadinho utilizando uma chapa aquecedora a aproximadamente 120°C, mantendo uma leve agitação com um bastão de vidro para liquefazer a ureia. Logo em seguida, o cadinho foi inserido em um forno tipo mufla aquecido, previamente, a 400°C.

## 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

Ao final do processo, obteve-se um material sólido em forma de pó. O produto obtido apresentou uma coloração avermelhada, porém, visivelmente constituído por duas fases, tendo em vista que apresenta duas colorações, uma clara e outra mais escura. Este fato deve-se a um provável arranjo cristalino diferente, ou seja, no instante que o material foi retirado do forno mufla, sua estrutura estava se rearranjando devido as condições de reação, proporcionando a diferença na coloração. Ambas as fases são, visivelmente, porosas, no entanto a fase mais escura parece se encontrar em um estado mais compacto em relação a fase clara. Conforme a Figura 1.

**Figura 1- Produto Final gerado pela Síntese**



Fonte: Autor, 2018

Denominou-se o composto sintetizado de CLV98/400. Ao se realizar a comparação da Tabela 1 (composição da Lama Vermelha *in natura*), com a Tabela 2 (Composição do produto obtido), é explícito a mudança nas concentrações. Apesar da ocorrência de oxigênio na estrutura do material, é válido afirmar que há ocorrência de Titânio em íons metálicos, uma vez que o oxigênio presente é subdividido entre os outros elementos para a formação de óxidos. Um possível motivo para a elevada concentração de Titânio, está no processo de sintetização usado, pois o Titânio apresenta uma alta resistência à degradação, assim como o Manganês, segundo elemento de maior concentração

**Tabela 1 - Lama Vermelha *in natura***

Elemento	Massa (%)
Oxigênio	32,40
Sódio	8,56
Alumínio	9,59
Silício	6,38
Titânio	6,08
Ferro	35,61

**Tabela 2 - CLV98/400**

Elemento	Massa (%)
Oxigênio	8%
Sódio	5%
Alumínio	3%
Silício	3%
Titânio	71%
Manganês	10%
Ferro	0%

#### **4. CONCLUSÃO**

O Material obtido ao final da combustão tem em sua composição, 71% do elemento Titânio, com elevada ocorrência na forma de íons metálicos, uma vez que a concentração de oxigênio em sua microestrutura é pequena.

#### **5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

FREITAS, N. L.; COUTINHO, J. P.; SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Synthesis of Ni-Zn ferrite catalysts by combustion reaction using different fuels. Mater. Sci. For., v. 660-661, p. 943-947, 2010.

RESENDE, E. C. Aplicação da Lama Vermelha como catalisador em processos oxidativos/redutivos. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Lavras - UFLA. LAVRAS, p. 146. 2013.

PEREIRA, A; TEIXEIRA, M; FERNANDES, A; NETO, R. Carbonato de Sódio. Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, 2015

## ANÁLISE DA BIOATIVIDADE DA LIGA DE Ni-Ti-Al E ELEMENTO LIGANTE DE NÍOBIO PRODUZIDA VIA FUNDIÇÃO EM FORNO À PLASMA

I. C. Conceição<sup>1</sup>

R.L. P. Teixeira<sup>2</sup>

L. C. M. Dias<sup>3</sup>

S. N. da Silva<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, graduanda, Universidade Federal de Itajubá, Itabira, Minas Gerais, Brasil. isabellacarolinaconceicao@gmail.com

<sup>2</sup> Engenheiro Químico, Dr. Engenharia metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Itajubá, Itabira, Minas Gerais, Brasil. Ricardo.lui @unifei.edu.br

<sup>3</sup> Engenheiro de Materiais, graduado, Universidade Federal de Itajubá, Itabira, Minas Gerais, Brasil. E-mail. luizdias.contato@hotmail.com

<sup>4</sup> Físico, Dr. Engenharia Metalúrgica e de Minas, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG Campus I BH, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

**PALAVRAS-CHAVE:** memória de forma; metalografia; nitinol; processo plasma skull push pull.

### 1. INTRODUÇÃO

Este trabalho propõe a análise da bioatividade de uma liga de titânio, níquel e alumínio com ligante de nióbio obtida pelo processo Plasma Skull Push Pull (PSP). <sup>1-5</sup>

As ligas de titânio, tal como o nitinol (NiTi), são biomateriais metálicos que possuem ampla aplicação nas áreas da saúde e de próteses cirúrgicas. <sup>4-8</sup>

Neste trabalho, avalia-se as características de memória de forma e de bioatividade presentes nas ligas obtidas a partir do nitinol quando do acréscimo controlado de alumínio e ligante de nióbio.

### 2. METODOLOGIA

Na produção das ligas de memória de forma, fundiu-se o fio de nitinol ortodôntico industrial com os elementos ligantes, obtendo-se as amostras CDP1, CDP2 e CDP3, conforme mostrado na Tabela 1. <sup>2</sup>

**Tabela 1 - Composição química das amostras <sup>2</sup>**

Material	Massa (g)		
	CDP 1	CDP 2	CDP 3
Nitinol	2	2	2
Alumínio	-	2	2
Nióbio	-	0,5	1

As amostras foram tratadas segundo metodologia de Kokubo em solução *simulated body fluid* – SBF. <sup>6</sup>

Para a análise microbiológica, as amostras foram esterilizadas em autoclave a 121° C por 20 minutos. Fez-se um repique inicial 1:10 / incubação: 5 h. Esse repique foi realizado para as três linhagens recomendadas pela ANVISA: Staphylococcus aureus, Escherichia coli e Candida albicans.

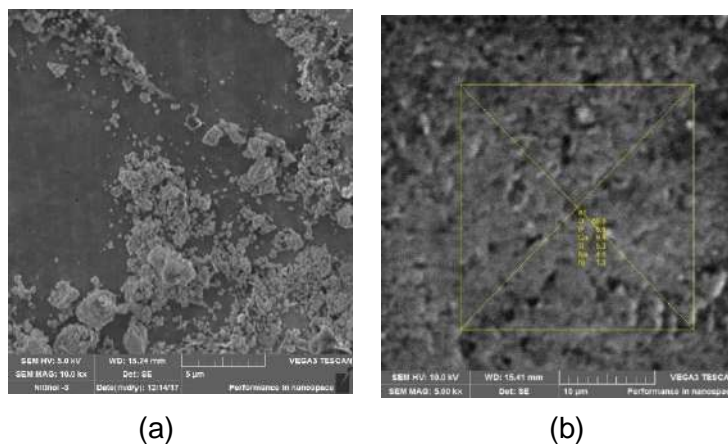
### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS



No trabalho de avaliação por diferencial de análise térmica, verificou-se que a liga obtida apresenta uma mais baixa transição de fase austenita para martensita que o nitinol, o que foi atribuído ao ligante de nióbio.<sup>2, 3, 5</sup>

Com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura e da espectroscopia por dispersão de elétrons de raios X (MEV e EDS), identificou-se a formação de uma camada de fósforo (P) e cálcio (Ca) sobre o substrato em todas as condições da Tabela 1 (CDP1, CDP2 e CDP3), a Figura 1 apresenta o MEV para o CDP1.

**Figura 1 - Imagem do filme de fosfato de cálcio formado análise por (a) MEV e (b) EDS**



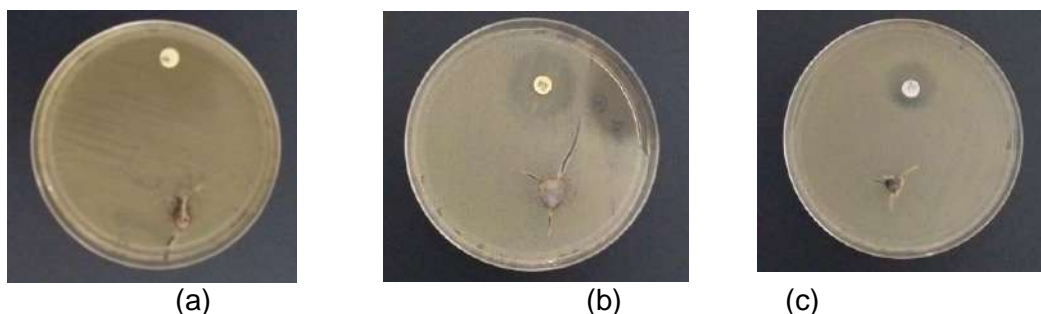
Fonte: Autor deste trabalho

Pela relação Ca/P nas condições CDP1, CDP2 e CDP3, de forma semelhante à apresentada na Figura 1, tem-se o crescimento de um filme de fosfato de cálcio, possivelmente de hidroxiapatita segundo literatura, de baixa cristalinidade em todas as ligas produzidas.<sup>7,8</sup>

O aparecimento de hidroxiapatita pela análise de MEV e EDS, indica que o material caso implantado no corpo humano tem uma menor probabilidade de rejeição. O decréscimo em seu aparecimento pode-se relacionar com o aumento do teor de Nb do material.

Já na análise microbiológica, notou-se que houve crescimento ao redor das amostras indicando que as mesmas não apresentam toxicidade para as células. Na Figura 2 tem-se o CDP1 em presença de *C. albicans*, o CDP2 na presença de presença de *S. aureus* e o CDP3 em contato da bactéria *E.coli*.

**Figura 2- Amostra 1 em presença de *C. albicans* (a), amostra 2 na presença de presença de *S. aureus* (b) e amostra 3 em contato da bactéria *E.coli* (c)**



Fonte: Autor deste trabalho

O resultado negativo para a morte de bactérias durante a análise, aumenta a probabilidade da utilização da liga produzida implantada no corpo humano.

#### 4. CONCLUSÃO

Pela análise de memória de forma e da bioatividade da liga obtida, tem-se que o alumínio e o nióbio acrescentados ao nitinol não alteram as características de biomaterial da liga de titânio, continuando esta a ser bioativa e com memória de forma. Porém os resultados encontrados no presente trabalho atestam a bioatividade das ligas obtidas com o crescimento de um filme de fosfato de cálcio (provavelmente hidroxiapatita) de baixa cristalinidade nas amostras quando submersas em SBF e o resultado negativo para a morte de bactérias através da análise microbiologia diminuem a probabilidade de rejeição do corpo humano ao material caso implantado.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [5.1] ASTM F2004-00, Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis, **ASTM International, West Conshohocken**, PA, 2000, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- [5.2] CONCEIÇÃO, I. C., DIAS, L., FERNANDES, A., TEIXEIRA, R., FILHO, F., HASEGAWA, H., DE LACERDA, J.. PRODUÇÃO DE LIGAS DE MEMÓRIA DE FORMA DE Ni-Ti-Al COM ELEMENTO LIGANTE DE NIÓBIO - RESULTADOS PARCIAIS. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, Viçosa, 3, set. 2017. Disponível em: <<http://www.seer.ufv.br/seer/rbeq2/index.php/req2/article/view/332>>. Acesso em: 04 Mai. 2018.
- [5.3] GARCÍA-MURILLO, Antonieta; HERNÁNDEZ, Francisco C. Robles; LÓPEZ-CUEVAS, Jorge. **Advanced Structural Materials-2014**. Materials Research Societ, 2016.
- [5.4] OTSUKA, K. REN, X. **Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys**, **Progress in Materials Science**, 50, pp. 511-678, 2005.
- [5.5] TRAVASSOS, G. D.; RODRIGUES, L. F. A.; DE ARAÚJO, C. J. Fabrication and thermomechanical characterization of a new Cu–Al–Ni–Mn–Ti shape memory alloy bolt. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, p. 1-7, 2016.
- [5.6] TEIXEIRA, Ricardo Luiz Perez. **Caracterização estrutural e adesão de recobrimentos de fosfato de cálcio obtidos pelo método biomimético sobre os substratos de Aço Inoxidável AISI 316L e de Liga de Titânio ASTM F136**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)-Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.
- [5.7] SANTOS, Leila Bucci dos. **Estudos da resistência à corrosão e de biocompatibilidade de uma liga de níquel-titânio, submetida a diferentes tratamentos de superfície**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <[http://objdig.ufri.br/60/teses/coppe\\_d/LeilaBucciDosSantos.pdf](http://objdig.ufri.br/60/teses/coppe_d/LeilaBucciDosSantos.pdf)>. Acesso em: 04 mai. 2018
- [5.8] SOUZA, Gelson Biscaia de. **Caracterizações físicas, químicas e de bioatividade de superfícies titânio para aplicação biomédica**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos materiais – PIPE). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao à Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) – Campus de Itabira, ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo auxílio financeiro.

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA PELO MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**

A.L.C. dos Santos<sup>1</sup>

M.M. Togashi<sup>2</sup>

C.P.F. Perdomo<sup>3</sup>

R.H.G.A. Kiminami<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduanda em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. analauracaseiro@gmail.com

<sup>2</sup> Engenheira de Materiais/ Doutoranda, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. marina.magrotogashi@gmail.com

<sup>3</sup> Engenheira Física/ Pós-Doutoranda, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. cpfernandezperdomo@gmail.com

<sup>4</sup> Professor Titular, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. ruth@ufscar.br

**PALAVRAS-CHAVE:** Magnetita, Nanopartículas, Síntese Hidrotermal, Micro-ondas.

### **1. INTRODUÇÃO**

A magnetita apresenta uma estrutura cristalina espinélio inverso com célula unitária cúbica de face centrada (CFC). A sua síntese, com controlado tamanho médio de nanopartículas inferiores a 100 nm, tem recebido um grande interesse na atualidade devido às aplicações tecnológicas e às novas propriedades físicas e químicas na nanotecnologia. As nanopartículas de magnetita tem atraído um interesse particular devido à biocompatibilidade e atividade biodegradável. Assim, encontram-se aplicações biomédicas muito importantes, tais como, administração de medicamentos, hipertermia de câncer e aprimoramento da imagem de ressonância magnética. Além disso, seus filmes magnéticos encontram aplicações práticas na microeletrônica, sendo usados em magneto-ópticos perpendiculares de gravação magnética, micro-ondas e dispositivos de onda milimétrica [1].

A composição química, a morfologia e o controle de tamanho das nanopartículas são parâmetros fortemente dependentes do método de síntese, principalmente nas características magnéticas para que seu desempenho seja eficientemente. Várias técnicas têm sido usadas para sintetizar nanopartículas de magnetita tais como a co-precipitação e precipitação controlada [2], método sol-gel [3], métodos hidrotérmicos [4] entre outros. Recentemente o método hidrotermal tem-se destacado na obtenção de nanopartículas pela versatilidade do seu protocolo de síntese, assim como, na homogeneidade de tamanho dos sistemas nanoestruturados obtidos, tanto na forma seca como em solução. O método hidrotermal baseia-se na obtenção de monocristais da fase de interesse que depende da solubilidade dos sais minerais em meio aquoso sob alta pressão [4]. Os principais parâmetros de síntese hidrotérmica, que definem a cinética do processo e as propriedades dos produtos resultantes, são o pH inicial do meio aquoso, a pressão do sistema, o tempo e a temperatura de síntese. A síntese é realizada em autoclaves ou reatores que são sistemas selados desenhados para suportar valores de pressão medianos por um longo período de tempo. Por outro lado, a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas reúne as vantagens do método hidrotermal convencional, possibilitando uma síntese altamente eficiente de sistemas

nanoestruturados com composição homogênea e morfologia direcionada para uso de propostas tecnológicas, além do mais, o uso da radiação de micro-ondas reduz o tempo da reação significativamente, possibilitando a produção de partículas nanométricas homogêneas com distribuição de tamanho estreita [5]. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi estudar a síntese da magnetita nanométrica via método hidrotermal assistido por micro-ondas.

## 2. METODOLOGIA

A síntese das nanopartículas de magnetita foi realizada através do método hidrotermal assistido por micro-ondas. A síntese foi realizada pela dissolução de acetato de ferro (II) ( $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ ) (Sigma Aldrich, 95%) em médio aquoso, o aumento de pH de ácido para básico foi realizado pela adição de hidróxido de amônio (Synth 27,0 %) em uma concentração de 1 M observando-se assim, a formação de uma solução de coloração preta com a mudança de pH para básico. Após a solução foi colocada em uma autoclave com copo de teflon, e posicionada no forno micro-ondas (Brastemp® de 1200 W de potência). O ensaio ocorreu na temperatura de 130 °C, com patamar de 20 minutos. Posteriormente, foi realizada a eliminação do solvente e posterior lavagem com água destilada para eliminação dos hidróxidos solúveis formados usando uma centrífuga (Hermle), após essa etapa, o material resultante foi submetido à evaporação da água em estufa durante 72 horas em 60°C. O pó resultante foi caracterizado por difração de Raios-X (DRX) em equipamento Bruker AXS, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , no Laboratório de Caracterização Estrutural, do Departamento de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de São Carlos. O cálculo de tamanho de cristalito  $L$  foi determinado para as reflexões basais principais da magnetita usando a equação (1) de Scherrer.

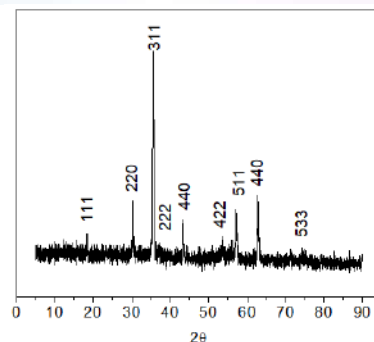
$$L = \frac{K\lambda}{\cos \theta \beta} \quad (1)$$

Onde  $L$  é o diâmetro da partícula,  $K$  é constante (usualmente no valor de 0,9),  $\lambda$  é o comprimento do raio de onda incidente,  $\theta$  é o ângulo de difração e  $\beta$  é a largura do pico de maior intensidade medido à meia altura.

## 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A figura 1 apresenta os resultados do difratograma de raios X da amostra de magnetita sintetizada a partir da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. A partir desses resultados observou-se que nas condições de síntese descritas anteriormente a fase de magnetita foi formada. Todos os picos foram determinados atestando que a fase de magnetita foi obtida em apenas 130 °C durante 20 min, utilizando o micro-ondas na síntese hidrotermal, sendo que numa síntese hidrotermal convencional seria em média necessário 200°C e em média 24 horas.

**Figura 1 Difratograma de raios X da magnetita nanométrica obtida por síntese hidrotermal assistida por micro-ondas**



Para o cálculo do diâmetro de cristalito o difratograma de raios X foi utilizado o pico de maior intensidade localizado em  $2\theta = 35,56^\circ$ , e o valor da largura à meia altura, calculado no software OriginPro8 foi de 0,28503. Assim, o valor de tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer (1) foi de 51 nm, tamanho nanoestruturado que confirma a eficiência da síntese.

#### 4. CONCLUSÃO

A síntese hidrotermal assistida por micro-ondas foi bem sucedida na preparação de pós-puros nanométricos da magnetita em temperatura de 130 °C e por apenas 20 min de reação, indicando uma alta eficiência do protocolo e método de síntese utilizado. A difração de raios X confirmou todos os picos correspondentes à fase da magnetita, além de permitir o cálculo do diâmetro do cristalito, que no caso foi de 51 nm.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - AIVAZOGLU, E.; METAXA, E.; HRISTOFOROU, E. Microwave-assisted synthesis of iron oxide nanoparticles in biocompatible organic environment. Citation: AIP Advances, v. 8, 2018.
- [2] - M. Mahdavi et al., "Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications," **Molecules** **18**(7), 7533–7548 (2013).
- [3] - SHAKER, S.; ZAFARIAN, S.; CHAKRA, C. S.; RAO, K. V. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles by sol gel method for water treatment. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 2, n. 7, p. 2969–2973, 2013.
- [4] - EDRISSI, A.; MOHAMMA, R.; MOHAMMAD, E.; REZA, R.; BAHRAM, N. Synthesis of Pure Magnetite Nanoparticles Using MWH and Sonication Synthesis of Pure Magnetite Nanoparticles Using Microwave Hydrothermal and Sonication. **Asian Journal of Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3857–3865, 2008.
- [5] - XAVIER, C. S.; PASKOCIMAS, C. A.; MOTTA, F. V. DA; et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles with potential use as anode in lithium ion batteries. **Materials Research**, v. 17, n. 4, p. 1065–1070, 2014.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Proc. 431304/2016-5) pelo auxílio financeiro e à CAPES (PNPD20131474 - 33001014004P9) e FAPESP (Proc. 2017/25209-0) pelas bolsas concedidas.



## **RESUMO**

Os aços inoxidáveis duplex são aços que possuem uma elevada resistência à corrosão, resistência mecânica e tenacidade e, por isso, são considerados bastante versáteis. Eles são utilizados frequentemente nas indústrias naval, de construção e de processamento químico, devido às suas excelentes combinações de propriedades. O presente trabalho teve como objetivo a produção do aço inoxidável duplex UNS S31803, a partir de cavacos de usinagem, obtidos por moagem de alta energia com adição de carbetos de nióbio e vanádio. A metodologia para o procedimento consiste inicialmente na caracterização inicial dos cavacos de aço inoxidável duplex UNS S31803, moagem do cavaco, avaliação da microestrutura e das propriedades magnéticas do aço, prensagem, medidas de densificação, sinterização do material, ensaios de microdureza e testes de metalografia. A partir de métodos comparativos, ou seja, procedimentos de análises quantitativas e qualitativas, é possível verificar as fases constituintes desta liga. Assim, em decorrência dos tratamentos aplicados, é possível identificar alterações nas propriedades desses aços, como o aumento da sua dureza, tornando então o aço inoxidável duplex mais resistente mecanicamente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Aço duplex. Resistência à corrosão. Moagem de alta energia. Carbetos. Tratamento de alívio de tensão.

## CARACTERIZAÇÃO DE REJEITO DE PEDRA CARIRI CINZA E AMARELA PARA A PRODUÇÃO DE MATERIAIS VÍTREOS

Fiama Maria Vieira (F. M, Vieira)<sup>1</sup>

Francisco Sávio Bezerra Granja Junior (F. S. B. Granja Júnior)<sup>2</sup>

Maria das Dores Bandeira Barroso (M. D. B, Barroso)<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduanda em de Engenharia de Materiais, bolsista, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Cariri- UFCA, Juazeiro do Norte, Ceará, Brasil. E-mail: fiama.vieira@aluno.ufca.edu.br

<sup>2</sup> Graduando em de Engenharia de Materiais, bolsista, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Cariri- UFCA, Juazeiro do Norte, Ceará, Brasil. E-mail: fco.saviogranja@gmail.com

<sup>3</sup> Engenheira de Materiais, Doutora, professora, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Cariri - UFCA, Juazeiro do Norte, Ceará, Brasil. E-mail: dorinha@cariri.ufc.br

**PALAVRAS-CHAVE:** resíduos sólidos; pedra cariri materiais vítreos; reaproveitamento; caracterização.

### 1. INTRODUÇÃO

A Pedra Cariri é caracterizada como calcário laminado e constitui a mais importante e representativa área de mineração situada na bacia sedimentar do Araripe, no sul do estado do Ceará. Dentre as muitas etapas no processamento, é na extração e no beneficiamento que incide a maior perda dessa matéria-prima, na qual ocorre a serragem de blocos para transformá-los em chapas ou placas, utilizando apenas placas de tamanho integral, sem defeitos ou deformações, sucedendo-se quantidades expressivas de resíduos. Posto a essas falhas, aproximadamente 70% de toda a matéria-prima são resíduos, os quais são dispostos de forma inadequada na natureza<sup>[1]</sup>. Intencionando um desequilíbrio ambiental causado pelos resíduos sólidos, várias pesquisas buscam encontrar uma nova destinação para os resíduos e seu uso na produção de novos componentes com valor comercial<sup>[2]</sup>. A combinação de óxidos presentes em forma de minerais na estrutura da Pedra Cariri transfigura uma nova formulação parcialmente composta por essa matéria-prima, reduzindo custos na fabricação de materiais vítreos.

A atual pesquisa trabalho considera a viabilização técnica do uso de resíduo da Pedra Cariri como material opcional para a produção de vidros soda-cálcico, propondo ajustes na composição a partir da caracterização da matéria-prima, objetivando o seu potencial para o âmbito industrial. Para efetivar a caracterização da matéria-prima, utilizou-se técnicas de fluorescência de raios X (FRX) e Análise de Difração de raios-X (DRX). Percebe-se que esses resíduos possuem elevado potencial devido à presença de óxido formador de rede vítrea (SiO<sub>2</sub>), de óxidos modificadores (CaO e K<sub>2</sub>O) e de óxidos intermediários (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### 2. METODOLOGIA

Para a realização do trabalho, foram coletadas amostras representativas de resíduos da Pedra Cariri cinza e amarela das mineradoras existentes no município cearenses de Nova Olinda. A areia analisada foi coletada em um areal da cidade de Juazeiro do Norte, com o intuito de servir como fonte de sílica (SiO<sub>2</sub>).

Inicialmente, foi feita a moagem dos dois tipos de Pedra Cariri e da areia em um moinho de martelo, para redução do tamanho das partículas. A metodologia prosseguiu-se com a desagregação destes resíduos com gral e pistilo, seguido do peneiramento em malha 325 mesh para obtenção de um tamanho máximo de partícula de 44  $\mu\text{m}$ .

Após beneficiados, os resíduos das pedras Cariri e a areia foram caracterizados através dos métodos de análise química por fluorescência de raios X (FRX) e de análise de fases por difração de raios X (DRX).

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta a análise mineralógica dos resíduos de Pedra Cariri e da areia analisados por FRX. Os resíduos de Pedra Cariri são substancialmente compostos por  $\text{CaO}$ , que promoverá uma formação de fase líquida, a pedra cariri cinza constituindo-se também por  $\text{K}_2\text{O}$ , ambos óxidos modificadores de rede vítrea, auxiliando a  $\text{SiO}_2$  presente na areia. A sua composição também compreende teores  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , óxidos intermediário e formador de rede vítrea, respectivamente. A areia, como esperado, é constituída majoritariamente por sílica, contendo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$ .

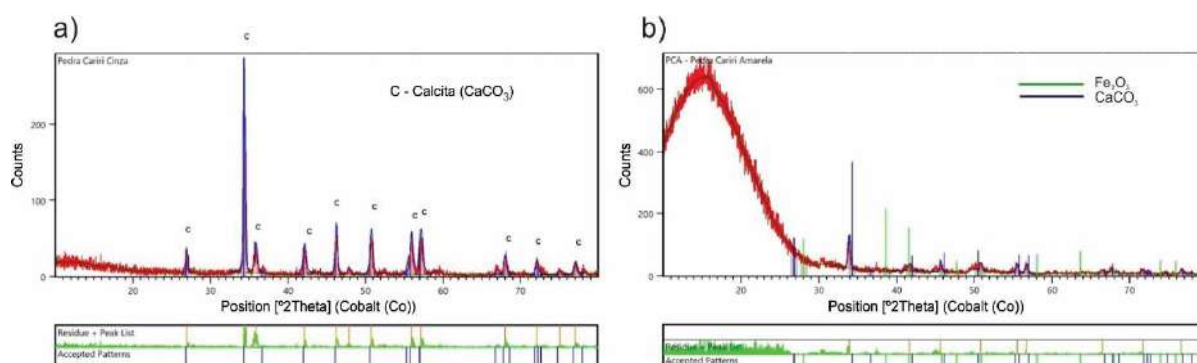
**Tabela 1 - Análise mineralógica dos resíduos**

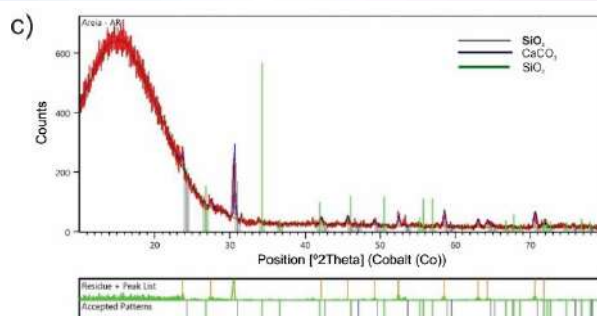
ANALITO	CaO	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	ZnO	K <sub>2</sub> O
PCA (%)	96.80 44	0.6749	0.1162	1.6213	x	0,248 8	0.1226	0.299 8	0.11 2	x
PCC (%)	95.71 32	0.3306	0.5012	2.492	0.200 3	0,296	x	0.320 2	0.08 51	0.06 14
AR (%)	7.594 6	76.439 7	x	5.0197	x	5.699 6	x	0.629 8	x	3.03 98

PCA – Pedra cariri amarela; PCC – Pedra cariri cinza; Ar – areia. (% em peso).

Por Difração de Raios-X, os resíduos de pedra cariri estudados apresentaram picos característicos da fase calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e a pedra cariri amarela apresentou também um pico correspondente ao óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). O resíduo da areia apresentou picos correspondentes ao quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), corroborando com os resultados obtidos por FR-X.

**Figura 1 - Análise de DRX**





Resultados da DRX da: (a) Pedra Cariri Cinza, (b) Pedra Cariri Amarela e (c) Areia.

Diante dos resultados obtidos pela caracterização mineralógica destes resíduos, uma alternativa inovadora é a da produção de vidros, especialmente do tipo sodo-cálcicos. Isso porque, além do ferro, eles apresentam em sua composição química óxidos que são matérias primas utilizadas na fabricação de vidros sodo-cálcicos:  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , seguidos pelo  $\text{CaO}$  e óxidos alcalinos ( $\text{K}_2\text{O}$ ) [3].

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nas análises de caracterização dos resíduos utilizados e sua comparação com os resultados encontrados por outros autores é um indicativo que as propriedades destes resíduos são similares, potencialmente contribuindo para que haja efetiva possibilidade de emprego industrial e tecnológico.

Utilizando os diferentes tipos de resíduos de rochas pedra cariri como matéria-prima na fabricação de vidros, contribui-se ambientalmente em dois fatores, encontrando destinação aos resíduos que poluem o meio ambiente ao serem descartados e acumulados e diminuindo a extração mineral de areia. Os óxidos  $\text{CaO}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  presentes na Pedra Cariri atuarão como fundentes, formando eutéticos com temperaturas menores, auxiliando a  $\text{SiO}_2$  na fabricação de vidros.

Infere-se que este resíduo tem eficiência para substituição parcial na fabricação de vidros através de adaptação da composição adequada, representando uma alternativa eminente na minimização do impacto ambiental.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VIDAL, F. W. H.; PADILHA, M. W. M. **A indústria extrativa da Pedra Cariri no Estado do Ceará: problemas X soluções**. In: Anais do IV Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, 2003. Rio de Janeiro: CETEM/SBG, 2003. p. 199-210.
- [2] Marçal, R.L.S. **Fabricação de vidros especiais a partir de resíduos de corte e polimento da indústria de rochas ornamentais** – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2010. 79 p.: il. Dissertação (mestrado) - Instituto Militar de Engenharia, 2011.
- [3] BABISK, Michelle Pereira. **Desenvolvimento de Vidros Sodo-cálcicos a partir de Resíduos de Rochas Ornamentais**. Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2009. 90 f.: il., tab.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Universidade Federal do Cariri – UFCA e Universidade Federal do Ceará – UFC

## CARACTERIZAÇÃO DE BORRACHA DE PNEU MOÍDA DESVULCANIZADA PELO MÉTODO SSSP E SUA INCORPORAÇÃO A POLIPROPILENO

C. S., Ferreira<sup>1</sup>  
C. H., Scuracchio<sup>2</sup>  
L. B., Canto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, graduanda, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. carol.ferreira.97@hotmail.com.

<sup>2</sup> Engenharia de Materiais, professor doutor, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. carlos.scu@ufscar.br.

<sup>3</sup> Química com Atribuições Tecnológicas, professor doutor, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. leonardo@ufscar.br.

**PALAVRAS-CHAVE:** Desvulcanização; Extrusão no estado sólido; Borracha de pneu; Blendas Poliméricas, Termoplásticos Vulcanizados.

### 1. INTRODUÇÃO

As borrachas são materiais essenciais, devido principalmente às suas propriedades mecânicas, como alta capacidade de deformação e recuperação elástica, alcançadas por um processo de cura, que envolve a formação de ligações cruzadas primárias entre as cadeias, o que torna o material infusível e insolúvel, impossibilitando seu reamolecimento, limitando sua reutilização. Como grande parte do volume total de borrachas vulcanizadas é composto de pneus, sua reciclagem é essencial para que problemas ambientais e de saúde pública sejam minimizados. O reaproveitamento de borrachas vem sendo feito a partir de sua moagem e redução a pó, com a reincorporação a borracha virgem, porém isso tende a prejudicar as propriedades mecânicas do produto. Como uma forma alternativa a isso, têm-se estudado processos de desvulcanização de borracha, que visa devolver ao elastômero vulcanizado sua capacidade de fluir e ser moldado <sup>[1]</sup>.

Uma das técnicas de desvulcanização de borrachas estudadas é a através de extrusão no estado sólido, ou *Solid State Shear Pulverization* (SSSP). O SSSP consiste em extrudar o material borrachoso em uma extrusora de rosca dupla, sem a presença de matriz conformadora, promovendo a desvulcanização superficial dos compostos elastoméricos, através de efeitos termomecânicos. Assim, permite que o material seja reutilizado, além de promover uma diminuição do tamanho de partículas da borracha, tornando o produto reutilizável <sup>[2]</sup>.

Esse material, pode ser incorporado, além da borracha virgem, em polímeros termoplásticos, a fim de obter-se blendas poliméricas, do tipo Termoplástico Vulcanizado (TPV)<sup>[3]</sup>. Os TPV's possuem características de processamento de um termoplástico convencional e o desempenho funcional, mecânico, de uma borracha vulcanizada convencional, o que torna seu uso atraente. A morfologia de preferência para o TPV é que o elastômero seja a fase dispersa e que o termoplástico seja a fase contínua, matriz da blenda polimérica, sendo que isso irá depender das propriedades dos componentes individuais da blenda e das condições de processamento, em que os polímeros são misturados no estado fundido em um equipamento convencional <sup>[4]</sup>.

Assim, para este trabalho, a borracha que será utilizada na incorporação de um termoplástico, polipropileno (PP), será resultado do processo de desvulcanização



por SSSE, para a obtenção de um TPV. Espera-se um material que tenha boa compatibilidade com o PP em questões morfológicas, tamanho apropriado e propriedades mecânicas, oferecidas pela desvulcanização da superfície, casca, da partícula por SSSP, que recobre um interior vulcanizado da borracha [3].

## 2. METODOLOGIA

O material utilizado foi uma borracha de pneu já moída e pulverizada, conhecida como *Ground Tire Rubber* (GTR). Para obter os compostos desvulcanizados por SSSP, foi utilizada uma extrusora de dupla rosca. Tal processo foi feito em diferentes temperaturas, com uma única passagem na extrusora, de modo que se possa entender a eficiência da desvulcanização do material em função temperatura. O material foi submetido a temperaturas de 100, 150 e 200° C.

A partir de análise granulométrica, utilizando peneiras com diferentes aberturas, por vibração forçada, estudou-se possíveis mudanças no tamanho dos pós da borracha obtidos, a partir de comparação do material apenas moído GTR com e a influência, também, das temperaturas do SSSE, do composto desvulcanizado, dGTR.

Foram feitas extrações Soxhlet para o material obtidos, utilizando como solvente o tolueno. Por este método é possível retirar toda a porção sol, que é a fração da amostra que conseguiu ser desvulcanizada, da fração gel, que ainda contém ligações cruzadas entre as cadeias, avaliando-se a eficiência do processo de desvulcanização através do SSSP.

Para a realização das misturas e obtenção das blendas poliméricas, foi utilizado um misturador interno do tipo Haake Rheocord, com o polipropileno (PP) como termoplástico utilizado para se obter a blenda polimérica, TPV, com a fase elastomérica obtida. As composições, em porcentagem mássica, utilizadas no trabalho, entre Borracha e PP estão representadas na tabela 1. Após a mistura dos compostos, serão feitas moldagem por compressão, ou prensagem, em temperatura de 150°C, em molde adequado para a posterior obtenção de corpos de provas para os ensaios de tração, através de estampagem.

**Tabela 1 - Composições das blendas, feitas por misturador interno**

Composição (Borracha/PP)			
PP (puro)		0/100	
GTR	30/70	50/50	70/30
dGTR (100°C)	30/70	50/50	70/30
dGTR (150°C)	30/70	50/50	70/30
dGTR (200°C)	30/70	50/50	70/30

Para compreender os efeitos nas propriedades mecânicas nas blendas obtidas, serão feitos ensaios de tração, de acordo com a norma D4612. Os resultados serão obtidos a partir da curva de Tensão x Deformação do material, de modo a ser comparadas as blendas PP/GTR e PP/dGTR, com as variáveis do SSSE envolvidas. A morfologia das blendas PP/GTR e PP/dGTR será investigada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim de se entender e analisar a adesão entre a fase dispersa das partículas de borracha na fase matriz de PP.

## 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

O material, GTR, foi submetido a extrusão no estado sólido nas 3 diferentes temperaturas citadas, obtendo-se cerca de 1,5 kg de material, suficientes para os ensaios e futura incorporação ao termoplástico. As análises granulométricas apresentaram uma confirmação do que se era esperado, observando uma redução no

tamanho dos pós obtidos com o aumento da temperatura no SSSE e com uma redução do tamanho do pó do material dGTR comparando-se com o GTR.

Os ensaios de extração Soxhlet realizados permitiu verificação da diminuição da fração gel das amostras, fazendo com que a borracha GTR se tornasse mais solúvel em tolueno à medida que se elevava a temperatura de processamento. Porém, para a última temperatura observou-se uma queda na desvulcanização em comparação com os materiais passados por extrusão nas duas temperaturas inferiores, mas não de forma significativa, na tabela 2:

**Tabela 2 – Desvulcanização para as diferentes temperaturas no SSSP**

Composto e Temperatura (°C)	% DESVULCANIZAÇÃO
GTR	10,8
dGTR 100	11,6
dGTR 150	11,9
dGTR 200	11,5

Até o momento, realizou-se a mistura e prensagem de duas composições, no reômetro de torque, para o PP puro e para a primeira composição para os compostos de dGTR 100°C/ PP, com composição em massa de 30/70.

As realizações de ensaios de tração e a caracterização morfológica ainda não foram realizadas, pois é necessário realizar todas as misturas das devidas composições anteriormente. Porém, espera-se que com a adição de quantidades de borracha, a blenda polimérica obtida tenha maiores resistência à tração e deformação de ruptura em relação ao PP. Na morfologia, espera-se uma melhora na adesão entre a fase dispersa de borracha para o material desvulcanizado, dGTR, em comparação com o material apenas moído, GTR.

#### 4. CONCLUSÃO

Pretende-se, com as etapas do trabalho concluídas, estudar o processo de desvulcanização de compósitos elastoméricos, provenientes da indústria de pneus, através do processo de extrusão no estado sólido (SSSP- Solid State Shear Pulverization) e a sua incorporação a polipropileno (PP) para a obtenção de blendas poliméricas, do tipo termoplástico vulcanizado (TPV), visando uma melhora nas propriedades mecânicas e compreensão da morfologia dos compostos obtidos entre as borrachas GTR e dGTR.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) SCURACCCHIO, C. H. Blendas de Poliestireno/SBR desvulcanizado por ultrassom. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, DEMa, UFSCar, São Carlos, 2003.
- (2) DE, S.K.; ISAYEV A. I.; KHAIT K.; Rubber Recycling; Ed. Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2005
- (3) COSSA, M. M.; SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, G. B.; Desenvolvimento de elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPV) a base de polipropileno com resíduo de pneu. I - Planejamento fatorial de experimentos, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, n. 3, p. 190-195, 2009.
- (4) PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B.; Polymer Blends: Performance, vol. 2, Ed. Wiley-Interscience, United States, 1999.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, por possibilitar a realização da pesquisa, e ao DEMa-UFSCar.

## DESENVOLVIMENTO DE PAINÉIS COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS UTILIZANDO POLI(ÁCIDO LÁCTICO) (PLA) COM ALTOS TEORES DE FIBRAS DE CURAUÁ VIA MISTURADOR TERMOCINÉTICO

Rafael Gouveia Lazarini<sup>1</sup>

José Alexandre Simão<sup>2</sup>

José Manoel Marconcini<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSCar (PPGCEM/UFSCar). Graduado em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2017). Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil. E-mail: rafaelglazarini@gmail.com

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSCar (PPGCEM/UFSCar). Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2013), Graduado em Química pela USP (2009). Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil. E-mail: alexandre\_simao1@hotmail.com

<sup>3</sup> Doutor em Química pela UFSCar (2005), Mestre em Química pela UFMS (2000), Graduado em Engenharia de Materiais pela UFSCar (1995). Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil. E-mail: jose.marconcini@embrapa.br

**PALAVRAS-CHAVE:** poli(ácido láctico); curauá; fibras vegetais; compósitos

### 1. INTRODUÇÃO

Plásticos biodegradáveis e polímeros obtidos de fontes renováveis podem formar uma enorme gama de produtos alternativos. Aliando fibras naturais com polímeros celulósicos, polilactídeos ou amidos termoplásticos, por exemplo, podem-se obter os chamados biocompósitos verdes [1].

Compósitos ou materiais conjugados consistem de uma ou mais fases descontínuas (reforços e/ou cargas) dispersas em uma fase contínua, dita matriz [2]. No caso dos compósitos poliméricos, a matriz é um polímero e a fase dispersa pode ser um reforço fibroso ou uma carga de enchimento. Nos compósitos com altos teores de fibras, a fase contínua polimérica é encontrada em menor conteúdo em massa, porém é importante como “aglutinante” das fibras, fazendo com que estas mantenham-se unidas e ancoradas mecanicamente.

Atualmente, em aplicações comerciais, a quantidade de reforço nos compósitos termoplásticos geralmente é limitada a cerca de 60% em massa devido à dificuldade de processamento de altos teores de fibra em técnicas convencionais, como a extrusão, havendo a necessidade do uso de misturadores mais eficientes.

Dentre as fibras vegetais utilizadas em compósitos está o curauá (*Ananas comosus* var. *erectifolius*), um abacaxi silvestre que atualmente tem sido muito utilizado como reforço em compósitos poliméricos moldados na indústria automotiva, apresentando grande potencial de reforço [3].

O poli(ácido láctico) (PLA) é um poliéster termoplástico produzido a partir de fontes renováveis que tem atraído a atenção de diversos pesquisadores por se tratar de um material biodegradável [4, 5]. Graças às suas propriedades mecânicas, por exemplo, o PLA pode substituir polímeros convencionais em diversas aplicações de desempenho técnico.

Neste sentido, o objetivo do trabalho foi o estudo de compósitos poliméricos de PLA com altos teores de fibras de curauá, os quais sejam possíveis de se obter via misturador cinético de alta intensidade e moldados por compressão a quente.

## 2. METODOLOGIA

O polímero utilizado no trabalho foi o PLA, da fabricante NatureWorks, grade PLA Ingeo 2003D. As fibras de curauá utilizadas, fornecidas pela Embrapa Amazônia Oriental, estavam na forma de feixes de fibras (aproximadamente um metro de comprimento) extraídas das folhas da planta. Antes do processamento, as fibras foram moídas, reduzindo o comprimento médio delas para aproximadamente 1 cm. As fibras moídas e o PLA utilizado foram secos em estufa por 24 horas a 80°C.

As formulações foram preparadas em um misturador termocinético de alta intensidade Buhler Gelimat 2.5, a frequências próximas a 4000 rpm, até que atingissem temperaturas próximas a 200°C. Após a mistura, o material produzido foi levado a uma prensa hidráulica para ser moldado por compressão na forma de pequenos painéis retangulares (18x12 cm). A prensagem foi feita a 180°C por cerca de 5 minutos e a uma pressão média de 50 bar (5 MPa). As formulações feitas correspondem à 20, 50, 60 e 70% em massa de fibras de curauá.

A fim de se caracterizar o material obtido, foram feitas análises térmicas e mecânicas de amostras retiradas dos painéis produzidos. A calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi utilizada para detectar eventos de transição térmica, tais como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Ensaios de flexão em 3 pontos (conforme ASTM D790) foram feitos em máquina universal de ensaios para se determinar os valores de resistência e módulo elástico em flexão. Para se determinar a resistência ao impacto dos compósitos foram feitos ensaios de impacto com entalhe do tipo Izod, de acordo com a norma ASTM D256. Por fim, foram feitos ensaios de determinação de temperatura de deflexão térmica (*heat deflection temperature* – HDT) de acordo com a ASTM E2092, dado que este é um parâmetro importante para se conhecer as possíveis aplicações do material em questão sem que ele deforme excessivamente.

## 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A tabela 1 a seguir apresenta uma compilação dos principais resultados obtidos nos ensaios e análises realizadas com amostras dos painéis preparados com as formulações planejadas.

**Tabela 1 – Resumo dos resultados obtidos para as formulações preparadas**

Formulação	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade na flexão (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Resistência ao impacto (J/m)	HDT (°C)	$T_g$ (°C)
PLA/20Curauá	65±4	1380±80	6,5±0,8	38,1±0,1	54,2±0,1	60,1
PLA/50Curauá	38±7	1240±60	2,9±0,4	77,0±0,4	57,4±0,9	59,0
PLA/60Curauá	34±3	1010±10	1,9±0,8	125,1±0,5	55,4±0,6	59,0
PLA/70Curauá	28±5	910±10	2,6±0,5	152,7±0,7	53,9±0,5	58,4

Percebe-se que tanto a resistência à flexão quanto o módulo elástico reduzem significativamente com o aumento da quantidade de fibra, principalmente a partir de 50%. Essa queda de rigidez era esperada, uma vez que em altas quantidades as fibras deixam de estar totalmente ancoradas ao polímero e, portanto, há perda na eficácia de transferência de tensões. A resistência ao impacto, entretanto, aumentou de forma bastante significativa aumentando-se o teor de fibras de 20 para 70%, praticamente quadruplicando. A fase fibrosa em maior volume apresenta um caminho livre médio

maior para propagação de trincas ocasionadas por impactos, retardando este processo e aumentando a tenacidade dos compósitos sem permitir que ele se rompa. A deformação na ruptura sob flexão reduz fortemente com os altos teores de fibras, como esperado dado que a fibra tem comportamento frágil, porém se estabiliza dentro de um intervalo considerando os erros de medida. A HDT e a  $T_g$ , medidas de parâmetros termomecânicos dos painéis, praticamente não se alteram com o aumento do teor de fibras. Elas se mantêm no patamar entre 55 e 60°C, típico do PLA puro [4], dado que a matriz polimérica é a fase determinante destas propriedades por ser mais sensível mecanicamente ao calor.

#### 4. CONCLUSÃO

Foi possível se verificar que apesar de a resistência à flexão e o módulo elástico terem diminuído com o aumento da quantidade de fibra, ainda há resistência suficiente para aplicações potenciais do compósito, como a substituição de painéis de madeira, por exemplo. No mesmo raciocínio, um aspecto que se mostra interessante compensando a perda de resistência e rigidez é o grande aumento da resistência ao impacto com o aumento no teor de fibra.

Além disso, as análises por DSC e de HDT mostram que o comportamento dos compósitos não se altera para os diferentes teores de fibras a temperaturas razoavelmente acima da temperatura ambiente, o que pode ser útil em aplicações em ambientes abertos ou fechados com certo grau de aquecimento, como na indústria moveleira e automobilística.

Por fim, o método de mistura termocinética mostrou-se viável e permite o processamento de compósitos com teores de fibras muito acima dos convencionais, abrindo a possibilidade de mais estudos na área, tais como a produção de painéis utilizando compatibilizantes e/ou tratamentos das fibras, de forma a se obter melhores propriedades mecânicas.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of polymers and the environment**, [S. l.], v. 10, n. 1-2, 2002.
- 2 LEÃO, A. L. et al. Production of curauá (*Ananas Erectifolius* LB SMITH) fibers for industrial applications: characterization and micropropagation. **VI International Pineapple Symposium** 822, 2007. 227-238 p.
- 3 CHAWLA, K. **Composite materials: science and engineering**, 1998: Springer, New York.
- 4 PEREGO, G.; CELLA, G. D.; BASTIOLI, C.. Effect of molecular weight and crystallinity on poly (lactic acid) mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, n. 1, p. 37-43, 1996.
- 5 SINCLAIR, R. G. The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 585-597, 1996.



## ESTUDO DA PRODUÇÃO DE FILME A BASE DE AMIDO COM INSERÇÃO DE CELULOSE E NANOCELULOSE DO PSEUDOCAULE DE BANANEIRA

Lucas Emanuel Pereira Silva (L. E. P, SILVA)<sup>1</sup>  
Bárbara Giovana Mendes Nery (B. G. M, NERY)<sup>2</sup>  
Giovana Ribeiro Ferreira (G. R, FERREIRA)<sup>3</sup>  
Renata de Oliveira Gama (R. de O, GAMA)<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Acadêmico em Engenharia de Materiais, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Janaúba, Minas Gerais, Brasil. l1contato@hotmail.com

<sup>2</sup> Acadêmica em Engenharia de Materiais, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Janaúba, Minas Gerais, Brasil. engbnery@gmail.com

<sup>3</sup> Química Industrial, doutorado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Janaúba, Minas Gerais, Brasil. giovana.ferreira@ufvjm.com.br

<sup>4</sup> Engenheira de Materiais, doutorado em Engenharia de Metalurgia e de Minas, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Janaúba, Minas Gerais, Brasil. renata.gama@ufvjm.com.br

**PALAVRAS-CHAVE:** celulose; nanocelulose; filmes; pseudocaule-de-bananeira.

### 1. INTRODUÇÃO

O crescimento sustentável criou oportunidades para o surgimento de materiais alternativos ao mercado, dentre eles os filmes biodegradáveis, que consiste em filmes suscetíveis a degradação por microrganismos de contingência natural, segundo *American Standard for Testing and Methods* (ASTM-D-883). Pode-se obter uma solução filmogênica a partir de uma fonte de amido natural, juntamente com agente plastificante solubilizados ou dispersos em um solvente (água, etanol ou ácidos orgânicos)<sup>1</sup>. Os filmes a base de amido tem baixa resistência mecânica e necessitam de reforço para melhoria de suas propriedades, uma alternativa é a aplicação de polímeros naturais como a celulose para formação de uma blenda com mais estabilidade e resistência.

Fibras de bananeira são constituídas basicamente de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos, sendo o Brasil um dos maiores produtores de banana do mundo, essa produção gera uma biomassa residual de aproximadamente 6,6 milhões de toneladas por ano, composta por folhas, engaço e pseudocaule<sup>2</sup>. Após a colheita do fruto os pseudocaulos da bananeira (PCB) são prontamente cortados e deixados no bananal, sem um manejo adequado podem virar uma fonte para proliferação de pragas. A extração de celulose microfibrilar ou da nanocelulose do PCB oferecem alternativa lucrativa ao resíduo.

A fibra natural tem baixa adesão interfacial com a matriz polimérica por conta da presença de oleofínicos e moléculas amorfas (lignina e hemicelulose). Para melhorar essa compatibilização aplica-se tratamentos como mercerização, branqueamento, acetilação, dentre outros.

Materiais podem possuir propriedades singulares quando explorados na escala nanométrica, a nanocelulose é o conjunto de nanofibras e/ou *whiskers*, obtida via dois processos: *bottom-up* por biossíntese e *top-down* por desagregação mecânica, enzimática ou química, removendo as regiões amorfas das cadeias por hidrólise com ácido forte<sup>3</sup>.

O escopo deste trabalho é o estudo e obtenção de filmes por *casting* a base de

amido extraído da mandioca, incorporados com diferentes concentrações de celulose e nanocelulose obtidas do PCB, analisando melhoria nas propriedades físicas e mecânicas.

## 2. METODOLOGIA

O amido utilizado foi obtido através da raiz de mandioca por trituração, filtração e decantação; o agente plastificante usado foi o glicerol. Cada amostra de filme foi obtida através da técnica tipo *casting*, para cada uma usou-se a proporção 7 g de amido para 3 g de glicerol juntamente com 100 ml de água, aquecidas até 70°C, a temperatura permaneceu constante até a completa gelatinização sob agitação ininterrupta.

O PCB foi cortado em tiras de 10x15 cm e colocado para secar em estufa de circulação a 55°C por 48 h, em seguida reduzido a pedaços de 2 cm e triturado em moinho de facas. A fibra triturada foi mercerizada com solução de NaOH 10% (m/v), na proporção 1:20 (fibra/solução), a 80°C por 30 minutos, filtradas em peneiras de 180 micrometros e lavadas até neutralização do pH. Branqueou-se a celulose em solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v) na proporção 1:4 (fibra/solução), à temperatura de 80°C por 30 minutos sob agitação<sup>2</sup>. Usou-se o filme puro como amostra de controle, a amostra 01 adicionou-se 3 g de celulose e na amostra 02 adicionou-se 5 g de celulose.

Os ensaios mecânicos foram realizados em conformidade com a norma ASTM D 638-02 e algumas adaptações.

## 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

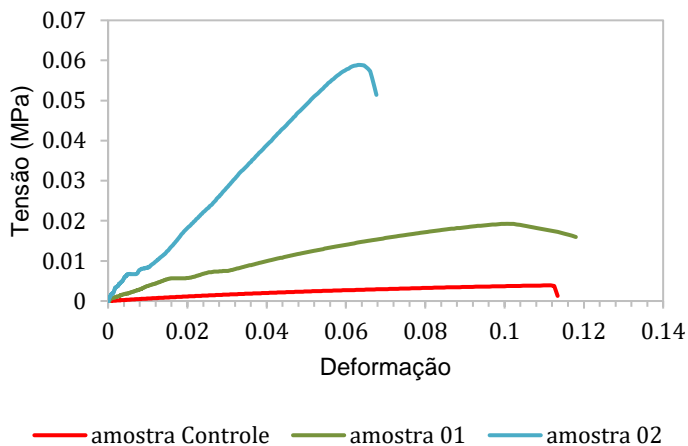
A amostra de controle apresentou-se translúcida, homogênea e flexível. Baseado nos estudos realizados<sup>2</sup>, foram escolhidas as partes do PCB com maior teor de celulose e hemicelulose para os tratamentos de mercerização e branqueamento. A fibra tratada apresentou uma coloração pálida próximo ao branco e rendimento de extração de 42% para NaOH (10%) e 72% para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%). A fibra tende a ficar mais áspera após o branqueamento, este é um dos indicativos da remoção dos componentes amorfos e extrativos. A redução do diâmetro da fibra mercerizada é chamada desfibração, com a saída total ou parcial da hemicelulose e oleofínicos junto com a quebra da lignina, reorganizando as cadeias de celulose e facilitando o ataque do ácido para obter as nanoestruturas.

O tempo de exposição da fibra ao ataque ácido deve ser testado a fim de eliminar somente as partes amorfas sem destruir zonas parcialmente cristalinas. Vários autores denotam o aumento de resistência em polímeros com inserção de nanocelulose, quanto mais homogênea for a dispersão da nanocelulose na solução filmogênica maior a probabilidade da formação de ligações de hidrogênio entre a matriz polimérica e as nano partículas, o que aprimora a transferência de estresse da matriz para o reforço<sup>4</sup>.

A adição de fibras tratadas às amostras 01 e 02 tornou os filmes um pouco menos flexíveis e mais opacos. Os primeiros resultados indicam que os valores obtidos para a resistência máxima à tração foram maiores na amostra 02 em comparação com a amostra 01 e a amostra controle (Figura 1), o aumento do teor de fibras restringiu a mobilidade do polímero e proporcionou também ampliação da dureza do material<sup>5</sup>. A flexibilidade do filme pode ser alterada com o aumento na

quantidade de plastificantes e variação nas porcentagens de fibras inseridas.

**Figura 1 - Ensaio tensão x deformação: amostra controle, 01 e 02**



Fonte: Autor (2018)

#### 4. CONCLUSÃO

Os primeiros resultados identificados no estudo sugerem que as fibras do pseudocaule de bananeira, o amido de mandioca e o glicerol apresentam-se como materiais promissores para o desenvolvimento de blendas poliméricas biodegradáveis por serem de fontes renováveis, baratas e sua produção pode ser adaptada a linha industrial dos filmes convencionais. A incorporação das fibras nos filmes resultou em um aumento da resistência a tração comparados ao filme controle.

Os estudos estão sendo aprofundados para obtenção de uma microcelulose com maior grau de pureza visando explorar a máxima capacidade destes materiais.

Os tratamentos com ácido para obter a nanocelulose ainda não foram aplicados até o presente momento.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 HENRIQUE, C. M; CEREDA, M. P; SARMENTO, S. B. S; **Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca**, Campinas: Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 28, p. 231-240, 2008. ISSN 0101-2061.
- 2 PEREIRA, A. L. S; **Nanocompósitos baseados em PVOH e nanocristais de celulose obtidos de pseudocaule de bananeira**, Fortaleza: UFC, 2013. Dissertação de Mestrado.
- 3 JAWAID, M; BOUFI, S; KHALIL, A. H. P. S; **Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites: Production, Properties and Applications**, Seleangor: Woodhead Publishing. v.1, 2017. 548 p.
- 4 SOUZA, N. F; PINHEIRO, J. A; BRÍGIDA, A; MORAIS, J; ALEXANDRE, L; SOUZA FILHO, M; ROSA, M; **Obtenção de nanocelulose extraída de resíduos lignocelulósicos da prensagem do mesocarpo do dendê**, São Carlos, SP: VII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio – Embrapa Instrumentação, p. 286-288, 2013.
- 5 ZIMMERMANN, M. V. G; TURELLA, T. C; ZATTERA, A. J; **Influência do tratamento químico da fibra de bananeira em compósitos de Poli(etileno-co-acetato de vinila) com e sem agente de expansão**, revista Polímeros, v. 24, n. 1, p. 58-64, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.071>> Acesso em: 19 dez. 2017.

## ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO EM LIGAS À BASE DE TI COM ESTRUTURA CÚBICA DE CORPO CENTRADO (CCC) PULVERIZADAS POR TORNEAMENTO

M.K.N., SINZATO<sup>1</sup>; D.R., LEIVA<sup>2</sup>; W.B., SILVA<sup>3</sup>; A.Í.S., ANTONIALLI<sup>4</sup>; T.T., ISHIKAWA<sup>5</sup>; W.J., BOTTA<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, graduando, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. Email: mateus.keniti@gmail.com

<sup>2</sup> Engenharia de Materiais, Doutor, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo e Brasil. E-mail: daniel.leiva@ufscar.br

<sup>3</sup> Tecnologia Mecânica com ênfase em soldagem, Mestre, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. E-mail: wagnerbatista89@yahoo.com

<sup>4</sup> Engenharia Mecânica, Doutor, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. E-mail: antonialli@ufscar.br

<sup>5</sup> Engenharia de Materiais, Doutor, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. E-mail: ishikawa@ufscar.br

<sup>6</sup> Engenharia de Materiais, Doutor, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil. E-mail: wjbotta@ufscar.br

**PALAVRAS-CHAVE:** absorção-dessorção de hidrogênio; ligas de Ti; pulverização por torneamento.

### 1. INTRODUÇÃO

A pesquisa feita em armazenagem de hidrogênio é, atualmente, de grande interesse nacional e internacional. Isto ocorre devido à importância do hidrogênio como vetor energético, sendo uma alternativa aos atuais combustíveis de origem fóssil. São desenvolvidos estudos sobre materiais que possuam elevadas capacidades gravimétrica e volumétrica de armazenamento de hidrogênio, sendo um destes principais tipos, as ligas metálicas de titânio com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Um sistema de ligas de interesse é o Ti-Cr-V, o qual inclui ligas que possuem uma capacidade gravimétrica que pode chegar a valores de 3,7 %, após a realização de um procedimento de ativação térmica. Outro sistema possível de ser analisado é o Ti-Fe-Nb-Sn, que cujas ligas estão sendo avaliadas para aplicações biomédicas, e eventualmente poderá obter bom desempenho quanto à armazenagem de hidrogênio, uma vez que se pode favorecer a formação da fase  $\beta$ -Ti (CCC). Desta maneira, neste trabalho foram selecionadas as composições  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  e  $\text{Ti}_{66}\text{Fe}_{20}\text{Nb}_8\text{Sn}_6$ .<sup>[1][2]</sup>

Atualmente, o processamento destes tipos de ligas metálicas para armazenagem de hidrogênio é feito, geralmente, a partir da moagem de alta energia, o que acaba gerando partículas pequenas que são mais suscetíveis a oxidação, além de possuírem um maior tempo de processamento. Desta maneira, o objetivo deste estudo é verificar se as ligas passando por um processo de pulverização por torneamento são capazes de gerar uma mesma absorção ou próxima aos valores já obtidos experimentalmente por moagem. Na pulverização por torneamento, além de ser menos dispendioso quanto a tempo de processamento das ligas e gerar um material menos reativo ao ambiente externo, são produzidas massivamente nas indústrias e afins como subproduto, não sendo utilizado para fins aplicáveis, geralmente descartados ou reciclados. Portanto, caso as amostras das ligas selecionadas apresentem bom comportamento de armazenamento, poderá ser uma via alternativa com bom potencial para o processamento com vistas às aplicações industriais.

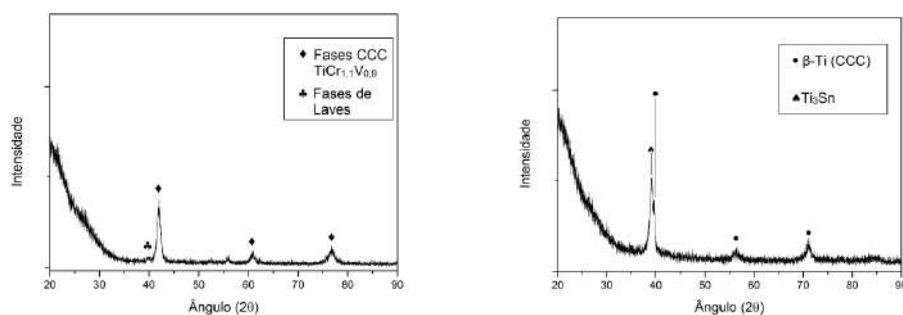
## 2. METODOLOGIA

As ligas  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  e  $\text{Ti}_{66}\text{Fe}_{20}\text{Nb}_8\text{Sn}_6$  foram processadas por pulverização de torneamento com torno ROMI PRN-320 no departamento de engenharia mecânica (DEMec) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), gerando cavacos como amostras para análise. Para a caracterização microestrutural, foram submetidos a microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um equipamento Philips, modelo XL-30 FEG acoplado com um sistema de microanálise de EDS no laboratório de caracterização estrutural (LCE) do departamento de engenharia de materiais (DEMa) da UFSCar. Também se realizou o padrão de difração de raios-X (DRX) antes e após a hidrogenação com um difratômetro Siemens D 5005 para a determinação das fases formadas. As amostras foram mantidas dentro da glove-box modelo MBraun Labmaster 1300. Foram feitas análises de cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio por meio de um aparato volumétrico tipo Sieverts do Laboratório de Hidrogênio em Metais ( $\text{LH}_2\text{M}$ ) da UFSCar, sendo o gás utilizado no processo de absorção-dessorção o hidrogênio com grau 4,5 de pureza (99,995%). Para a caracterização das transformações de fases, capacidade dessorvida e verificação das faixas de temperaturas de dessorção de hidrogênio, realizaram-se medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria de (TG) utilizando o calorímetro modelo STA 449/Jupiter acoplado com espectrômetro de massa, modelo QMS 403C/Aeolos, ambos fabricados pela Netzsch.

## 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A figura 1 mostra os padrões de DRX das amostras de  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  e  $\text{Ti}_{66}\text{Fe}_{20}\text{Nb}_8\text{Sn}_6$  pulverizadas. Na amostra de  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  observa-se a formação da fase Ti de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) em conjunto com fases de Laves que, nesta liga, podem agir como catalisadores para acelerar a cinética absorção e dessorção, como demonstrado por Chen et.al [3][4]. Na amostra de  $\text{Ti}_{66}\text{Fe}_{20}\text{Nb}_8\text{Sn}_6$ , também nota-se a formação da fase de  $\beta$ -Ti, além da formação do intermetálico  $\text{Ti}_3\text{Sn}$  [2].

**Figura 1. Difratogramas de raios-X das ligas pulverizadas de  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  (à esquerda) e  $\text{Ti}_{66}\text{Fe}_{20}\text{Nb}_8\text{Sn}_6$  (à direita)**

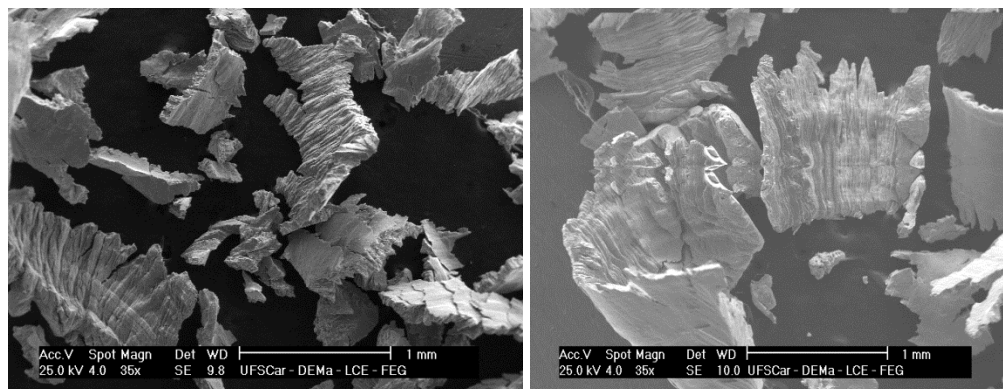


A figura 2 mostra as figuras em MEV das amostras. Nota-se que ambas apresentam superfícies semelhantes, devido à pulverização, sendo que possuem uma das faces com característica lisa, enquanto a outra apresenta a presença de



mais trincas, gerando aparência mais rugosa.

**Figura 2. Micrografias eletrônicas de varredura das ligas pulverizadas de  $\text{TiCr}_{1,1}\text{V}_{0,9}$  (à esquerda) e  $\text{Ti}_{66}\text{Fe}_{20}\text{Nb}_8\text{Sn}_6$  (à direita)**



Como etapas seguintes a isto, serão realizados as análises de DRX após a hidrogenação e de DSC de ambas as amostras para caracterizar as transformações de fases, quantidade de  $\text{H}_2$  liberado e as temperaturas de início e de pico de dessorção de hidrogênio.

#### 4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, determina-se a possibilidade de adotar um processamento de pulverização por torneamento na manufatura de materiais metálicos a base de Ti com estrutura CCC. Assume-se que poderão assimilar, relativamente ao processo por moagem, capacidades satisfatórias de armazenamento, considerando as vantagens que este processo pode gerar, como a redução do tempo de preparo das amostras e redução de oxidação.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.: H.C. Lin, K.M. Lin, K.C.Wu, H.H. Hsiung, H.K. Tsai, Cyclic hydrogen absorption-desorption characteristics of  $\text{TiCrV}$  and  $\text{Ti}_{0,8}\text{Cr}_{1,2}\text{V}$  alloys, *Int J Hydrogen Energy* 2007, 32: 4966-4972.
- 2.: C.R.M. Afonso, A.L. Vidilli, J.E. Spinelli, R. Riva, V. Amigó, C.S. Kiminami, An assessment of microstructure and properties of laser clad coatings of ultrafine eutectic  $\beta$  Ti-Fe-Nb-Sn composite for implants, *Surf. Coat. Technol.* 2017, 328: 161–171.
- 3.: Chen L, Li L, Wang X, Dai F, Zheng F and Lei Y, Phase structures and electrochemical properties of  $\text{V}_{2,1}\text{TiNi}_{0,4}\text{Zr}_x$  ( $x = 0 - 0.06$ ) hydrogen storage electrode alloys, *Acta Physico-Chmica Sinica* 2006, 22:523-527.
- 4.: A. Martínez, D. S. dos Santos, Hydrogen Absorption/Desorption Properties in the  $\text{TiCrV}$  Based Alloys, *Materials Research* 2012, 15(5):809-812

#### 6. AGRADECIMENTOS

Agradecimento ao suporte financeiro fornecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## INVESTIGAÇÃO DA SUSTENTABILIDADE DE RESÍDUOS VÍTREOS NA OBTENÇÃO DE ENGOBES CERÂMICOS

B. S., da Silva<sup>1</sup>  
B. P., Bezerra<sup>2</sup>  
L. S., Neiva<sup>3</sup>  
M. I., Brasileiro<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, Bacharelado, Universidade Federal do Cariri, Juazeiro do Norte – CE, Brasil. bruno.pgm2013@gmail.com

<sup>2</sup> Engenharia de Materiais, Bacharelado, Universidade Federal do Cariri, Juazeiro do Norte – CE, Brasil. bezerrap.breno@gmail.com

<sup>3</sup> Engenharia de Materiais, Doutora, Universidade Federal do Cariri, Juazeiro do Norte – CE, Brasil. laedna.neiva@ufca.edu.br

<sup>4</sup> Engenharia de Materiais, Doutora, Universidade Federal do Cariri, Juazeiro do Norte – CE, Brasil. isabel.rodrigues@ufca.edu.br

**PALAVRAS-CHAVE:** resíduos vítreos; engobes cerâmicos; sustentabilidade.

### 1. INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento das atividades industriais é responsável pelo aumento abundante de resíduos gerados e descartados na natureza, comprometendo o equilíbrio ambiental, o que pressiona e desafia as indústrias e os pesquisadores a se comprometerem com o meio ambiente.

Atualmente, os revestimentos cerâmicos produzidos são compostos por três camadas: o suporte cerâmico, o engobe e o esmalte<sup>1</sup>. A qualidade dos revestimentos cerâmicos depende muito de um bom acordo entre o suporte e o esmalte, que é otimizado pela camada do engobe, a qual é responsável por: atenuar as diferenças de composição entre o suporte e o esmalte; limitar o surgimento de defeitos na camada de esmalte; ocultar a cor do suporte; impermeabilizar o suporte<sup>2</sup>.

Com a utilização de resíduos de vidro na produção de engobes, os resultados se assemelham, em muitos aspectos, à aplicação da frita cerâmica, tornando-se atrativo a investigação de substituí-la pelos resíduos vítreos, uma vez que o seu processo produtivo possui um custo intensivo e promove impactos ambientais.

Nos últimos anos, a literatura tem-se enriquecida com pesquisas<sup>3,4,5</sup> voltadas para a reciclagem de vidros na obtenção de engobes. Neste caso, esse propósito propicia tanto uma solução ambientalmente amigável tanto para os resíduos vítreos quanto para processo de manufatura das fritas cerâmicas.

O presente trabalho busca avaliar a sustentabilidade de resíduos vítreos para o desenvolvimento de engobes cerâmicos, buscando convergir a tecnologia aos parâmetros ambientais, econômicos e sociais, somando-se às metodologias de mitigação de impactos ambientais arrolados à geração destes resíduos.

### 2. METODOLOGIA

Os resíduos vítreos A e B utilizados neste trabalho são gerados por uma indústria farmacêutica local, que compra as ampolas e descarta a parte superior das mesmas, acarretando na geração de resíduos vítreos, cujo destino não está envolvido com a reciclagem e/ou reaproveitamento destes. Utilizou-se, ainda, argila de queima branca. Essas matérias-primas foram submetidas a processos de

cominuição, peneirando os pós em peneira ABNT nº 200 e para análise químico-mineralógica pelos métodos de fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX).

### 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A partir dos resultados obtidos por FRX (Tabela 1), verifica-se que a argila é constituída predominantemente por sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), além de apresentar baixos teores de óxidos cromóforos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ ), o que torna esta argila atrativa para a obtenção de produtos de cerâmica branca. A composição química dessa argila encontra-se de acordo com a das principais argilas utilizadas em engobes encontradas na literatura<sup>6</sup>. A Tabela 1 mostra a análise química das matérias-primas que estão sendo utilizadas no trabalho.

**Tabela 1 - Análise Química das Matérias-Primas, obtida por FRX**

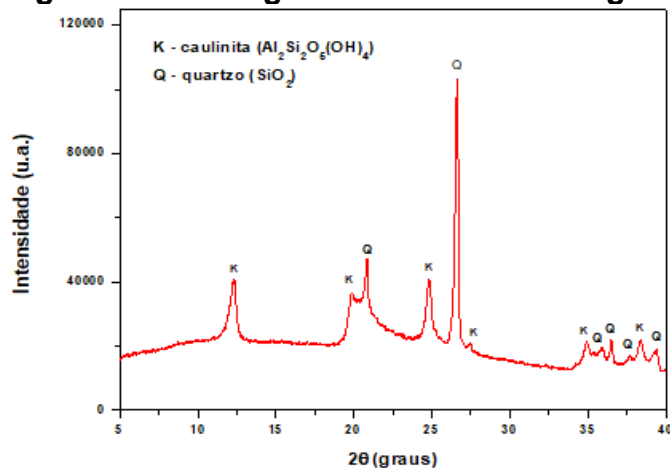
	Analito - Concentração em Peso (%)										
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{BaO}$	$\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	Outros
<b>Argila</b>	64,37	29,03	3,04	1,07	0,91	0,71	0,51	0,17	0,10	-	0,09
<b>Vidro A</b>	81,72	8,76	0,07	0,13	-	-	1,88	-	0,25	7,19	-
<b>Vidro B</b>	72,51	9,10	1,82	1,56	-	5,63	0,65	3,07	-	5,53	0,13

O resíduo de vidro A (incolor) evidencia  $\text{SiO}_2$  como constituinte majoritário, óxido formador da rede vítrea. Observou-se também a presença de óxidos modificadores de rede vítrea ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ) e do óxido intermediário  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O baixo teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  justifica o fato de este vidro ser incolor.

A composição química do resíduo de vidro B (âmbar), assim como o resíduo vítreo A, possui  $\text{SiO}_2$  como constituinte majoritário. As semelhanças entre os resíduos também estão relacionadas aos significativos teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ . A maior atuação dos óxidos cromóforos  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  justificam a sua coloração amarelada.

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios X da argila.

**Figura 1 - Difratograma de raios X da argila**



Fonte: Autoria Própria

A partir das curvas difratométricas de raios X da argila, nota-se que a matriz

argilosa é tipicamente caulinítica, contendo quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) em sua composição, corroborando com os resultados da análise química por FRX.

A caulinita influenciará diretamente, dentre outros fatores, na determinação da cor de um produto cerâmico, conferindo ao engobe uma coloração mais clara durante a queima, que é uma característica desejável a esta camada do revestimento cerâmico. A argila ainda exerce influência sobre a plasticidade, fusibilidade e opacidade dos engobes<sup>6</sup>.

#### 4. CONCLUSÃO

O projeto ainda se encontra em fase inicial, fazendo-se necessário prosseguir com a pesquisa, a fim de comprovar a viabilidade da reutilização dos mesmos na indústria de revestimento cerâmico.

Os resultados da análise químico-mineralógica das matérias-primas demonstram a similaridade dos resíduos vítreos com a composição química de algumas fritas cerâmicas utilizadas em engobes, tornando-os atrativos como substitutos e utilizando a argila de queima branca para o ajuste de plasticidade e como agente influente na cor, opacidade e fusibilidades dos engobes.

A partir destes resultados, pôde-se dosar as matérias-primas para algumas formulações, as quais serão analisadas termogravimetricamente (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os engobes formulados serão obtidos e caracterizados quanto às suas propriedades físico-mecânicas: retração linear, absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente e resistência mecânica à flexão.

O gerenciamento de resíduos de vidro, como novas matérias-primas, constitui uma alternativa econômica, sustentável e tecnologicamente viável para a redução do montante de resíduos gerados, com a provável preservação de matérias-primas naturais.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 DAL BÓ, M. et al. Efeito das propriedades dos esmaltes e engobes sobre a curvatura de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica**, [s.l.], v. 58, n. 345, p.118-125, mar. 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132012000100019>>.
- 2 GARCIA, Gian et al. Estudo sobre a Viabilidade de Utilização do Resíduo Proveniente do Setor de Moagem em uma Formulação de Engobe Cerâmico. **Cerâmica Industrial**, [s.l.], v. 22, n. 2, p.20-24, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2017.007>>.
- 3 DAL BÓ, Marcelo; BERNARDIN, Adriano Michael; HOTZA, Dachamir. Formulation of ceramic engobes with recycled glass using mixture design. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 69, p.243-249, abr. 2014. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.088>>.
- 4 CHUCH, Ana Elise et al. Análise dos Resultados da Inclusão de Vidros Reciclados na Produção de Engobe Cerâmico: Vidro De Potes. **Cerâmica Industrial**, [s.l.], v. 22, n. 5-6, p.27-32, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2017.019>>.
- 5 CIPRIANO, Ana P. et al. Análise da Substituição Proporcional de Frita Branca por Vidro Plano Reciclado em Engobes para Revestimento Cerâmico. **Cerâmica Industrial**, [s.l.], v. 22, n. 4, p.22-26, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2017.020>>.
- 6 GALESI, Douglas F. et al. Caracterização das Principais Argilas Utilizadas em Engobes para Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, [s.l.], v. 10, n. 3, p.7-12, maio/jun. 2005. Disponível em: <<http://www.ceramicaindustrial.org.br>>.

## **INFLUÊNCIA DA SOLDAGEM RFSSW NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO LOCALIZADA NO ALUMÍNIO DA JUNTA DISSIMILAR AA6016-DP600**

W. S., Carvalho<sup>1</sup>

G. S., Vacchi<sup>2</sup>

U., Suhuddin<sup>3</sup>

J. F., Santos<sup>4</sup>

C. A. D., Rovere<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Engenheiro de Materiais, Graduação, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo. [wsdcar@gmail.com](mailto:wsdcar@gmail.com).

<sup>2</sup> Engenheiro de Materiais, Mestre, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo. [guivacchi@hotmail.com](mailto:guivacchi@hotmail.com).

<sup>3</sup> Engenheiro de Materiais, Doutor, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Geesthacht, Alemanha. [uceu.suhuddin@hzg.de](mailto:uceu.suhuddin@hzg.de).

<sup>4</sup> Engenheiro de Materiais, Doutor, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Geesthacht, Alemanha. [jorge.dos.santos@hzg.de](mailto:jorge.dos.santos@hzg.de).

<sup>5</sup> Engenheiro de Materiais, Doutor, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo. [rovere@ufscar.br](mailto:rovere@ufscar.br).

**PALAVRAS-CHAVE:** Refill Friction Stir Spot Welding (RFSSW); juntas dissimilares; corrosão por pitting; liga de alumínio; aço bifásico.

### **1. INTRODUÇÃO**

O processo de Soldagem a Ponto por Fricção (Refill Friction Stir Spot Welding – RFSSW) é um processo de soldagem no estado sólido que vêm ganhando espaço nos últimos anos devido à suas diversas vantagens quando comparado com os processos de soldagem por fusão convencionais, como por exemplo: baixo aporte térmico, o que reduz, ou mesmo inibe, a formação de compostos intermetálicos frágeis; elevada eficiência energética; elevada velocidade de soldagem; fácil automação; baixos custos devido à não utilização de insumos e sua capacidade de unir materiais dissimilares. Essa união de dois materiais dissimilares é uma das principais vantagens do RFSSW pois possibilita a combinação de propriedades físicas ou mecânicas de diferentes materiais, resultando em valores que seriam impossíveis de serem alcançados utilizando-se apenas um deles.

Essas combinações de materiais dissimilares permitem soluções únicas para os requisitos de engenharia, e são principalmente aplicadas pela indústria automotiva, uma vez que esta busca conciliar a obtenção de estruturas mais leves, que aumentam a eficiência energética de seus produtos, sem a perda de resistência mecânica, que garante a segurança dos passageiros. Segundo Cheah (1), uma redução de 10% no peso de um automóvel médio pode representar uma redução no consumo de combustível de 5,6 a 8,2%, e para obter essa redução em seus veículos, a indústria automotiva aplica, amplamente, diversas ligas de alumínio e magnésio, que possuem baixa densidade específica. Já para manter a resistência mecânica da estrutura essa indústria aplica, no geral, os Aços Avançados de Alta Resistência (Advanced High Strength Steel – AHSS) (2).

O presente trabalho visará averiguar as mudanças microestruturais em uma junta dissimilar AA6016-T4/DP600 soldada através do processo de



RFSSW, identificar os precipitados presentes nas diferentes regiões e avaliar suas respectivas resistências à corrosão através de análises de polarização potenciodinâmica.

## 2. METODOLOGIA

Neste trabalho foram utilizados chapas de liga de alumínio AA6016-T4 e de aço DP600 com espessuras de 1,5 mm e 1,2 mm respectivamente. Estas chapas foram inicialmente cortadas em corpos de prova com 100 mm de comprimento e 25,4 mm de largura, dimensões estas baseadas na norma DIN EN ISO 14273, e o corpo de prova de alumínio foi posicionado 25,4 mm acima do corpo de aço em configuração de overlap. O procedimento de soldagem RFSSW foi realizado no instituto Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG) utilizando um equipamento Harms Wende RPS100®.

Para a caracterização metalográfica utilizou-se microscópio ótico (MO) equipado com luz polarizada para observar mudanças nos grãos do alumínio após o processo de soldagem e determinar as diferentes regiões da junta soldada. As amostras foram preparadas seguindo os procedimentos padrões de preparação metalográfica e foram atacadas eletroliticamente com solução Barker (5 mL de  $\text{HBF}_4$  em 200 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ ) utilizando 20V por 90s. Para uma análise morfológica e de composição dos precipitados em cada uma das regiões da solda poliu-se as amostras novamente e analisou-se suas superfícies através de um MEV e de espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Medidas de dureza Vickers também foram realizadas na superfície do alumínio para avaliar as modificações na resistência do material devido ao processo de soldagem. Para essas medidas utilizou-se um penetrador convencional com uma carga de 0,3kgf (HV 0.3) e período de indentação de 10s. O espaçamento entre cada indentação foi de 0,5mm.

Por fim, para o processo de análise por polarização potenciodinâmica das diferentes regiões da solda utilizou-se uma solução de 0,01M NaCl e 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a temperatura ambiente. O  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi adicionado para melhorar a identificação do potencial de pitting ( $E_{\text{pit}}$ ) durante os ensaios de polarização da liga de alumínio.

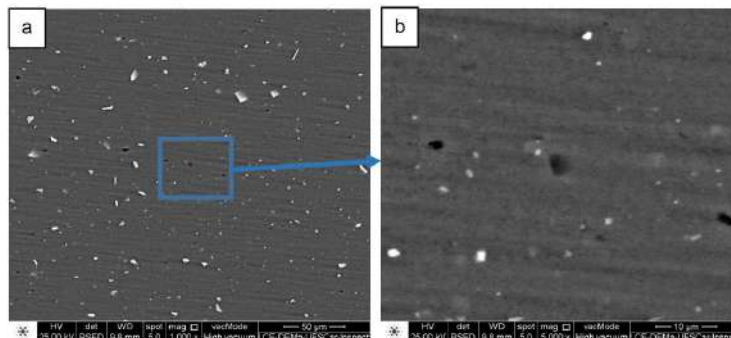
## 3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

A Figura 1 apresenta imagens obtidas pelo MEV para a zona de mistura (ZM) da junta soldada. Analisando essas imagens é possível identificar dois precipitados uniformemente dispersos na matriz, um com uma coloração mais clara, e outro com uma coloração mais escura. Através de uma análise por EDS desses precipitados encontrou-se que os precipitados claros são ricos nos seguintes elementos e podem ser identificados como Al (Fe, Si, Mn e Mg), enquanto que os precipitados escuros foram identificados como sendo  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . A composição de ambos os precipitados é apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1 - Composições químicas (wt%) dos precipitados encontrados**

Precipitado	Al	Si	Fe	Mg	Mn
Claro	68,14	13,63	16,59	0,41	1,23
Escuro	81,37	6,62	0,51	11,5	-

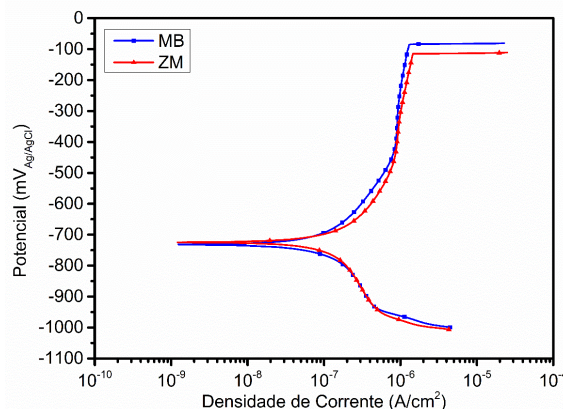
**Figura 1 – Micrografias do MEV da região da zona de mistura**



A presença dos precipitados claros pode ser atribuída à composição química do material e ao tratamento térmico utilizado. Por outro lado, os precipitados escuros são formados durante o processamento da liga (3, 4).

A Figura 2 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica das duas diferentes regiões (material base – MB e ZM).

**Figura 2 – Curvas de polarização potenciodinâmica do MB e da ZM**



Analisando a imagem é possível observar que tanto o  $E_{corr}$  quanto o  $E_{pit}$  são praticamente os mesmos para ambas as regiões, o que pode ser atribuído ao fato de que as taxas de reação anódica e catódica permanecem essencialmente inalteradas na região afetada pelo processo RFSSW e indica que não há grandes diferenças entre os precipitados de ambas as regiões.

#### 4. CONCLUSÃO

Através das análises no MO foi possível observar que o processo RFSSW resultou em um refinamento de grãos na ZM e grãos alongados na interface ZM/BM. Através do MEV identificou-se dois precipitados e concluiu-se que o processo de soldagem por RFSSW não promoveu grandes alterações nestes precipitados. Essa afirmação ficou comprovada com os resultados obtidos no ensaio de microdureza Vickers, que apresentaram uma pequena variação entre as regiões. Uma análise por EDS possibilitou a identificação dos precipitados, onde concluiu-se que os precipitados claros e escuros são, respectivamente, precipitados de Al (Fe, Si, Mn e Mg) e  $Mg_2Si$ . As curvas obtidas nos ensaios de polarização potenciodinâmica corroboram o fato de não existir grandes diferenças em relação aos precipitados das regiões do MB e da ZM. Por fim, uma nova análise no MEV após o processo de polarização potenciodinâmica indicou que a nucleação de pits ocorre preferencialmente em regiões adjacentes aos precipitados de Al (Fe, Si, Mn e Mg).

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) CHEAH, L. W. **Cars on a Diet: The Material and Energy Impacts of Passenger Vehicle Weight Reduction in the U.S.** 2010. 121 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Instituto de Tecnologia de Massachusetts, Massachusetts, 2010.
- (2) GALÁN, J.; Samek, L.; Verleysen, P.; Verbeken, K.; Houbert, Y. **Advanced high strength steels for automotive industry.** Revista de Metalurgia, v. 48, n. 2, p. 118-131, 2012.
- (3) Ambat, R.; Afseth, A.; Davenport, A. J.; Scamans, G. M.; Afseth, A. **Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminium.** Corrosion Science, v. 48, n. 11, p. 3455-3471, November 2006.
- (4) Donatus, U.; Thompson, G. E.; Zhou, X.; Wang, J.; Cassell, A.; Beamish, K. **Corrosion susceptibility of dissimilar friction stir welds of AA5083 and AA6082 alloys.** Materials Characterization, v. 107, p. 85-97, September 2015.

## CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE SUSPENSÕES PECTINA/NFC PARA PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS

Caio M. Ferreira<sup>1,\*</sup>  
Francys K. V. Moreira<sup>1,\*\*</sup>  
Alessandra A. Lucas<sup>1,\*\*\*</sup>  
Luiz Henrique C. Mattoso<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, SP, Brasil. \*caiomf\_88@hotmail.com, \*\*moreira.fkv@dema.ufscar.br, \*\*\*alucas@ufscar.br

<sup>2</sup> Embrapa instrumentação, São Carlos, SP, Brasil. luiz.mattoso@embrapa.br

**PALAVRAS-CHAVE:** pectina; NFC; celulose; nanocompósito.

### 1. INTRODUÇÃO

As nanofibrilas de celulose (NFC) são nanoestruturas de celulose, o polímero natural mais abundante no planeta, que vêm recebendo grande atenção nos últimos anos por serem atóxicas, biodegradáveis, terem baixa densidade e elevada razão de aspecto o que possibilita várias aplicações, incluindo o uso como agente de reforço em nanocompósitos. As NFC podem ser extraídas de diversas fontes, como folhas, madeira, flores e até cascas de semente (Nechyporchuk, Belgacem & Bras, 2016).

A pectina é um polissacarídeo abundante de amplo uso na indústria de alimentos. Filmes biodegradáveis de pectina têm sido desenvolvidos com imenso potencial industrial de aplicações tecnológicas, tais como revestimento e embalagens (Khalil, Bhat & Yusra, 2012) (Burgos-Mármol & Patti, 2017) (Zare, 2015). A incorporação de NFC em filmes de pectina podem estender as propriedades físicas dos filmes, e consequentemente, estender as possíveis aplicações. Os nanocompósitos apresentam inúmeras vantagens quando comparados aos materiais convencionais uma vez que o nanoreforço pode proporcionar aumentos nas propriedades mecânicas, de barreira e propriedades térmicas a baixas concentrações.

Filmes nanocompósitos pectina/NFC podem ser obtidos por casting contínuo mm (Moreira, 2017). Porém, isto requer um estudo prévio sobre o comportamento reológico das formulações aquosas e a avaliação do efeito da NFC sobre a viscosidade da solução de pectina. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento reológico de diferentes composições pectina/NFC (0 - 10%) contendo 0% ou 30% do plastificante sorbitol e verificar se tais suspensões são adequadas para o processamento de filmes por *casting* contínuo.

### 2. METODOLOGIA

#### 2.1. Materiais

As NFC de fibra de eucalipto foram gentilmente cedidas pela empresa Suzano Papel & Celulose as quais passaram por pré-tratamento enzimático seguido de cisalhamento mecânico e a amostra é fornecida na forma de uma suspensão aquosa com teor de sólidos de 3%. Foi utilizada uma pectina de grau alimentício, proveniente de casca de frutas cítricas (USP-B) adquirida da CP Kelco (Limeira, SP). Sorbitol foi adquirido da Synth (Diadema, SP). Toda a parte experimental deste trabalho foi realizada utilizando água Milli-Q ( $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ).

#### 2.2. Preparação dos nanocompósitos pectina/NFC

Quantidades desejadas de NFC foram adicionadas em 300 g de água e submetida à sonicação por 5 min com um equipamento Branson 450 (Branson Sonic Power Co.) operando com potência de 70%. As suspensões obtidas foram

adicionadas com massa de pectina para resultar em solução do polímero com concentração de 6% em relação à massa total de água. A mistura foi então homogeneizada e degasada em um misturador a vácuo operando a 2000 rpm e -300-400 mmHg por 1 h. A concentração de NFC nos filmes foi variada entre 0,5 e 10% em relação à massa de pectina. Foram produzidos filmes com 0 e 30% de sorbitol também em relação à massa de pectina.

### 2.3. Ensaios reológicos

A viscosidade das soluções de pectina/NFC foi determinada em um reômetro rotacional MCR301 (Anton Paar GmbH, Áustria) operado pelo Software Rheocalc 32, utilizando geometria de cilindros concêntricos CC27. Os perfis de viscosidade foram registrados nas temperaturas de 25 °C variando a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) entre 0,1 e 100 s<sup>-1</sup>.

### 3. Resultados e Discussões

As propriedades reológicas das soluções de pectina incorporadas com NFC foram medidas através de um reômetro rotacional. A análise foi feita com base na equação de Ostwald-de-Waele (lei das potências) dada por:  $\tau = k * \dot{\gamma}^n$ .

Essa relação associa a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) com a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) sendo que a  $n$  é relacionado ao gradiente de velocidade e a  $k$  ocorre devido ao contato entre a suspensão e a lâmina da máquina de *casting*. Os valores de  $K$  e  $n$  juntamente com dados experimentais de viscosidade são listados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Parâmetros reológicos para soluções pectina/NFC.

Sorbitol (%)	NFC (%)	K (Pa)	n	$\eta^*$ (Cp)
0	0	21,0	0,6	15600
0	1	19,8	0,6	14610
0	2	19,9	0,6	15200
0	5	22,6	0,6	19300
0	7,5	24,1	0,5	21800
0	10	23,6	0,5	22700
30	0	18,2	0,6	13100
30	1	19,8	0,6	14700
30	2	20,7	0,6	15700
30	5	22,4	0,6	19100
30	7,5	24,3	0,6	22100
30	10	26,7	0,5	257200

\*viscosidade para taxa de cisalhamento = 2,2s<sup>-1</sup>

Nota-se que a tendência é a viscosidade da solução aumentar com o aumento da concentração de NFC, o que também está relacionado ao aumento do índice de consistência,  $K$ . Isto pode ser explicado pela presença de entrelaçamento entre as NFC, especialmente para altas concentrações, e pela interação das NFC com a pectina. As NFC apresentam diâmetro da ordem de 45 nm e comprimento da ordem de vários micrômetros. O maior número de entrelaçamento com o aumento da concentração de NFC pode ser correlacionado com a diminuição de  $n$ , indicando o aumento do caráter pseudoplástico das soluções.

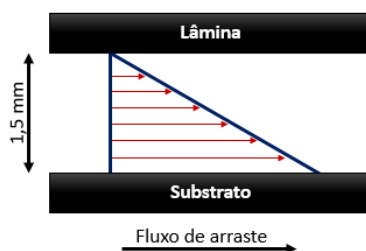
É mostrado na Figura 1 o gradiente bidimensional de viscosidade no sistema de *casting* contínuo levando em consideração que o fluxo de pressão é muito pequeno.

$$A \dot{\gamma} \text{ é dada por } dv/dx \text{ calculou-se: } \frac{dv}{dx} = \frac{\frac{20cm}{min}}{1,5mm} = \frac{\frac{3,3333mm}{s}}{1,5mm} = 2,2222 s^{-1},$$



assumindo velocidade do substrato (placa móvel) de  $20 \text{ cm min}^{-1}$  e a altura em do substrato em relação à faca de laminação (placa imóvel) de 1,5 mm (Moreira, 2017). Então, a viscosidade na lâmina que está representada na Tabela 1 é referente a taxa mais próxima de  $2,222 \text{ s}^{-1}$ . O plastificante sorbitol exerceu pouca influência na viscosidade, especialmente para altas concentrações de NFC. Trabalhos anteriores do grupo mostram que a viscosidade mínima da solução para processamento via casting contínuo é de 10000 cp. Neste caso, todas as soluções avaliadas neste trabalho apresentam viscosidade adequada para uso neste processamento.

**Figura 1.** Perfil reológico resultante do fluxo de arraste no dispositivo de laminação na máquina de casting contínuo.



#### 4. CONCLUSÃO

As NFC aumentam a viscosidade e alteram outros parâmetros reológicos das soluções de pectina. De modo que um estudo prévio das características das suspensões é de extrema importância para uma previsão durante o processamento via casting contínuo e isso foi visto, principalmente, através da tensão na lâmina. Todas as soluções desenvolvidas apresentam viscosidade adequada para o processamento por casting contínuo. O estudo da correlação entre viscosidade e uniformidade da espessuras dos filmes está em andamento.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BURGOS-MÁRMOL, Javier; PATTI, Alessandro. "Unveiling the impact of nanoparticle size dispersity on the behavior of polymer nanocomposites." *Polymer*, vol. 113, pp. 92-104, 2017.

KHALIL, H.P.S. Abdul; BHAT, A.H., YUSRA, A.F. Ireana. "Green composites from sustainable cellulose nanofibrils; A review." *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, pp. 963-979, 2012.

NECHYPORCHUK, Oleksandr; BELGACEM, Mohamed Naceur; BRAS, Julien. "Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances." *Industrial Crops and Products*, vol. 93, pp. 2-25; 2016.

ZARE, Yasser. "A simple technique for determination of interphase properties in polymer nanocomposites reinforced with spherical nanoparticles." *Polymer*, vol. 72, pp. 93-97, 2015.

Moreira, C. F.; Moreira, F. K. V., Almeida, A. L.; Mattoso, L. H. C. Bionanocompósitos pectina/nanofibrilas de celulose produzidos por casting contínuo, WorkshopNano Embrapa, São Carlos, SP, 2017. (Trabalho completo).

#### 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao DEMa/UFSCar, SISNano/MCTI/CNPq (458763/2014-4), CAPES e EMBRAPA pelo apoio financeiro e à infraestrutura utilizada neste trabalho. C. M. Ferreira agradece a FAPESP (Processo nº 2016/20806-8) pela bolsa de iniciação científica.