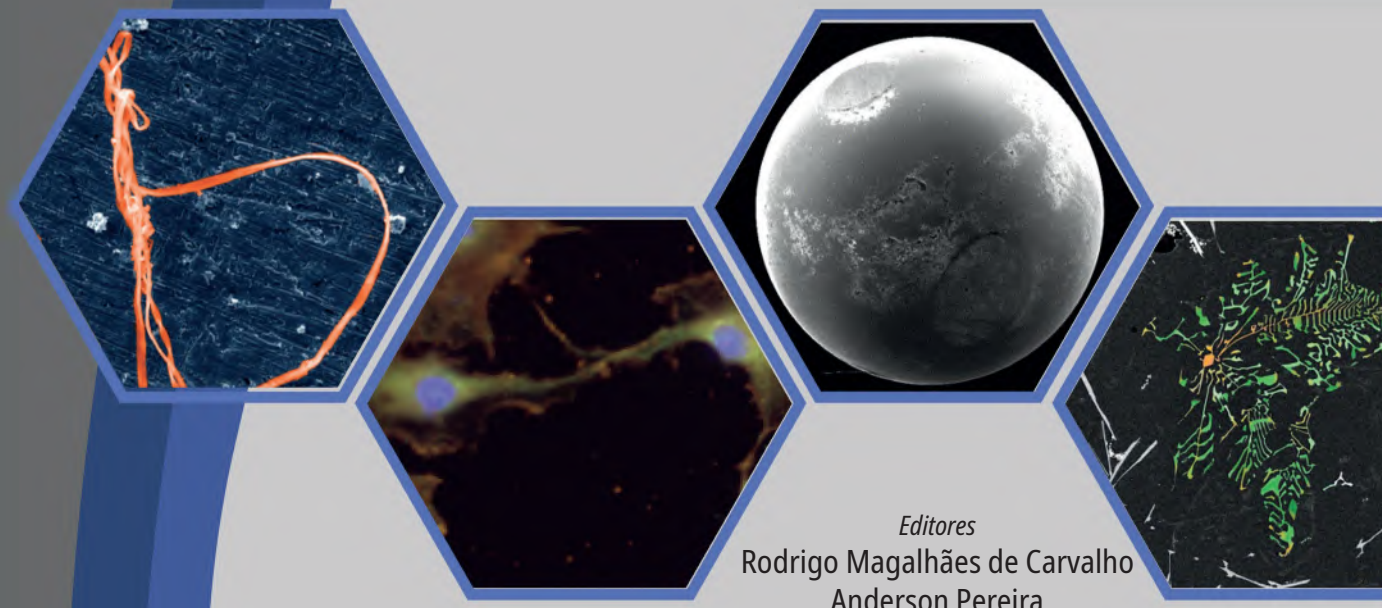
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
ESCOLA POLITÉCNICA / COPPE
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ANAIS
5ª SEMANA METALMAT
PAINEL PEMM 2019



Editores
Rodrigo Magalhães de Carvalho
Anderson Pereira
Beatriz Rodrigues Canabarro

ANAIS

5ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2019

Editores
Rodrigo Magalhães de Carvalho
Anderson Pereira
Beatriz Rodrigues Canabarro

Rio de Janeiro, 2019
Editora E-papers

Versão Preliminar

© 2019 Depto./Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Poli/COPPE/UFRJ.
Departamento/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Poli/COPPE/UFRJ
Caixa Postal 68505, CEP 21941-972 Rio de Janeiro / RJ – Brasil
http://www.metalmat.ufrj.br
secretaria@metalmat.ufrj.br

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

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Organização

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

Comitê Organizador

Prof. Cesar Camerini
Prof. Hector Guillermo Kotik
Prof. Leonardo Sales Araújo
Profª Renata Antoun Simão
Prof. Rodrigo Magalhães de Carvalho
Anderson de Farias Pereira
Beatriz Rodrigues Canabarro
Getúlio Cícero Santos Cardoso
Larissa Chiesa Mendonça de Souza
Mateus Carneiro Porto

Apoio

Ternium Brasil
Gerdau S.A.
Tenaris
Orca Comércio de Minerais
CNPq
ESSS - Engineering Simulation and Scientific Software

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Agradecimentos

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

A presente publicação foi realizada com apoio do CNPq através da chamada ARC 2018, processo de número 401580/2018-0.

À Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro – FAPERJ.

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

Versão Preliminar

SUMÁRIO

11 Biomateriais

12 MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER PARA DETERMINAÇÃO DE DESGASTE POR TRIBOCORROSÃO DE LIGAS DENTÁRIAS.

14 FILMES ELETROFIADOS DE PCL CARREADOS COM EXTRATOS NATURAIS PARA USO NA ENGENHARIA TECIDUAL DE PELE

16 CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)/CARBOXIMETILCELULOSE CARREADAS COM ALTEPLASE PARA A PREVENÇÃO DE ADERÊNCIA INTESTINAL

18 NANOTECNOLOGIA USADA NA REGENERAÇÃO TECIDUAL ÓSSEA: PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS POR ABLAÇÃO COM LASER PULSADO

20 DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DA DENSIDADE MINERAL ÓSSEA (BMDD) DO TECIDO ÓSSEO CORTICAL USANDO ANÁLISE QUANTITATIVA DE IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (QBEI-MEV).

23 Cerâmicas Avançadas

24 ESTUDO DA MORFOLOGIA DA NANOESTRUTURA DE NANBO3 FORMADA SOBRE NIÓBIO METÁLICO, PELA TÉCNICA DE TOMOGRAFIA DE ELÉTRONS E STEM

27 Corrosão

28 AVALIAÇÃO DA SUSCETIBILIDADE AO TRINCAMENTO POR CORROSÃO SOB TENSÃO EM AÇO API 5CT P 110 EM AMBIENTES CONTENDO H2S

30 PROCESSAMENTO DE IMAGEM PARA CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA DE FRATURA EM CONDIÇÕES DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO PARA AÇOS DA CLASSE API 5L

32 CONSTRUÇÃO NAVAL: ASPECTOS DA SOLDAGEM NA PRESENÇA DE SHOP PRIMER

34 MECANISMO DE TRINCAMENTO EM AÇO API 5L X65 EM UM AMBIENTE SATURADO POR CO2

36 TRINCAMENTO INDUZIDO PELO HIDROGÊNIO DE ARAMES DE TRAÇÃO EM MEIO CONTENDO H2S

38 INFLUÊNCIA DE MONTMORILONITAS SOBRE O DESEMPENHO DE REVESTIMENTOS EM MEIO ÁCIDO

40 COMPARAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE FLUXO NA CORROSÃO LOCALIZADA DE AÇO INOXIDÁVEL 13 CR, S13CR E SUPER DUPLEX NAS CONDIÇÕES DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

42 EFFECT OF BRINE SOLUTION ON CORROSION BEHAVIOUR OF HIGH STRENGTH CARBON STEEL IN CO2 SYSTEMS AT NEAR-NEUTRAL PH.

45 Metalurgia Extrativa, Tecnologia Mineral e Ambiental

46 PRECIPITAÇÃO PREFERENCIAL DE FERRO DE LICORES DE LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIO LATERÍTICO DE NÍQUEL COM NH4OH

48 DEGRADAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL ATRAVÉS DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE EFLUENTE DE FERTILIZANTES

Versão Preliminar

50 COMPARAÇÃO DE CENÁRIOS INDUSTRIAIS DE PRENSAGEM DE PELLET FEED NAS ETAPAS DE REMOAGEM PRÉ-PELOTIZAÇÃO VIA SIMULAÇÃO DO PROCESSO

52 EFEITO DE ALGUNS PARÂMETROS NA ELETRORRECUPERAÇÃO DO COBALTO

54 COMPARAÇÃO ENTRE LAVAGEM SEQUENCIAL E TRATAMENTO TÉRMICO VISANDO-SE A REMOÇÃO SELETIVA DE CL E F CONTIDO EM CINZAS DE LATÃO

56 AJUSTE DO MODELO NARASIMHA-MAINZA À DESLAMAGEM DE MINÉRIO DE FERRO ITABIRÍTICO EM HIDROCICLONES

58 SIMULAÇÃO E VALIDAÇÃO DA QUEBRA DE PARTÍCULAS EM SISTEMAS DE COMINUIÇÃO UTILIZANDO O MÉTODO DOS ELEMENTOS DISCRETOS

60 AVALIAÇÃO DE SOFTWARES DE SIMULAÇÃO DE PROCESSOS PARA SIMULAÇÃO DO CIRCUITO MINAS-RIO

62 AVALIAÇÃO DO ÍNDICE DE MOABILIDADE DE BOND PARA MISTURAS ARTIFICIAIS DE CIMENTO

64 ESTUDO DOS PERFIS DE PRESSÃO DE HPGR PILOTO UTILIZANDO A MODELAGEM DINÂMICA MULTICORPOS NO MÉTODO DOS ELEMENTOS DISCRETOS

66 IMPLEMENTAÇÃO DE SISTEMA SUPERVISÓRIO PARA O CONTROLE E AQUISIÇÃO DE DADOS DE UMA PLANTA DE MOAGEM

69 PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO E ENGENHARIA MICROESTRUTURAL

70 QUANTIFICAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DA REGIÃO INTERDENDRÍTICA DE AÇO HP MODIFICADO AO NB

72 ESTUDO PRELIMINAR DA SINTERIZAÇÃO DE LIGA AL-SI HIPEREUTÉTICA COMERCIAL (ALUMIX-231) PARA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA POR METALURGIA DO PÓ

75 Propriedades Mecânicas e Metalurgia Física

76 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA POR MICROSCOPIA KERR DE AÇOS HP QUE SOFRERAM CARBURIZAÇÃO

78 ESTUDO DA RESPOSTA MAGNÉTICA POR MICROSCOPIA KERR DA CAMADA TRANSFORMADA DE UM TUBO DE REFORMA À VAPOR

80 VALIDAÇÃO DE MODELO PARA A PREVISÃO DA PRECIPITAÇÃO EM AÇOS HP-NB

82 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA DIFUSÃO DO HIDROGÊNIO EM LIGAS METÁLICAS MULTIFÁSICAS

84 CARACTERIZAÇÃO DE AÇO FERRÍTICO 2,25CR-1MO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE SERVIÇO

86 SIMULAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE TITÂNIO NANOCRISTALINO VIA DINÂMICA MOLECULAR

88 FRATURA INTERGRANULAR ASSISTIDA POR OXIDAÇÃO (OAIC) NA SUPERLIGA DE NÍQUEL 718: UMA ANÁLISE CRÍTICA DA TEORIA

91 Soldagem e Ensaios Não Destrutivos

92 ANÁLISES MAGNÉTICA E ELÉTRICA EM AÇOS HP-NB COM DIFERENTES ESTADOS DE ENVELHECIMENTO

94 INSPEÇÃO DE DEFEITO EM CHAPA DE AÇO 1020 POR SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE CORRENTES PARASITAS

96 USO DE TÉCNICAS DE MACHINE LEARNING PARA CLASSIFICAÇÃO DOS ESTADOS DE ENVELHECIMENTO DE UM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO HP

98 MODELAGEM DE TRANSDUTORES PIEZOELÉTRICOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS POROSAS POR ENSAIO ULTRASSÔNICO – PARTE 1

Versão Preliminar

100 INSPEÇÃO ELETROMAGNÉTICA NÃO-DESTRUTIVA EM CHAPAS ESPESSAS E REVESTIDAS

102 AVALIAÇÃO DA RESPOSTA MAGNÉTICA DE AMOSTRAS DE AÇO HP SUBMETIDAS A TRATAMENTO TÉRMICO

104 AVALIAÇÃO DE UMA JUNTA SOLDADA DE AÇO API 5L X70 COM ALTO NIÓBIO PELO PROCESSO SMAW

106 CLASSIFICAÇÃO DE TUBO DE AÇO HP-NB QUANTO AO ESTADO DE ENVELHECIMENTO PELO USO DE SONDA HÍBRIDA MAGNÉTICA E SISTEMA CLASSIFICADOR SVM

108 SELEÇÃO DE FREQUÊNCIA PARA INSPEÇÃO DE TRINCAS EM TUBOS DE AÇO SAE AISI 4130

110 IDENTIFICAÇÃO DE NÍVEIS DIFERENTES DE CARBURIZAÇÃO EM TUBOS DE REFORMA DE AÇO HP UTILIZANDO A TÉCNICA DE ENSAIO NÃO DESTRUTIVO ULTRASSÔNICO

113 Superfícies e Filmes Finos

114 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FIBRA DE CELULOSE COM LIGNINA UTILIZANDO A TÉCNICA DE PLASMA EM LÍQUIDO

116 PRODUÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPERHIDROFÓBICAS EM AÇO INOX AISI 316L

118 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO NA MORFOLOGIA DE FILMES FINOS DE PRATA

120 INFLUÊNCIA DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE E RUGOSIDADE NA FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÕES DE CARBONATO DE CÁLCIO SOBRE AÇO INOXIDÁVEL E RECOBRIMENTOS DE CARBONO

122 ANÁLISE COMPARATIVA DAS PROPRIEDADES DOS FILMES DE HMDSO (HEXAMETILDISILOXANO) E HMDSO COMBINADO COM CO2 (DIÓXIDO DE CARBONO)

124 FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS À BASE DE SILICONE RVT E PARTÍCULAS DE SÍLICA APLICADOS EM SUBSTRATOS DE VIDRO E AVALIAÇÃO DA HIDROFOBICIDADE

126 FILMES ANTIBACTERIANOS EM SEMENTES DE JARINA OBTIDOS POR ÓLEO DE COPAÍBA E JATO DE PLASMA FRIO

128 EFEITO DO TRATAMENTO ALCALINO SOBRE A MORFOLOGIA SUPERFICIAL DE SEMENTES DE JARINA

130 UM MÉTODO SIMPLES E RÁPIDO DE FABRICAR SUPERFÍCIES METÁLICAS SUPERHIDROFÓBICAS A PARTIR DE NANOPARTICULAS DE ÓXIDO DE FERRO E RECOBRIMENTO DE FILMES FINOS

132 CARACTERIZAÇÃO DE BUCKYPAPERS E TRATAMENTOS DE HIDROFOBICIDADE

134 COMPÓSITOS CERÂMICO-METAL AMORFOS E NANOCRISTALINOS DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING

137 Materiais Poliméricos

138 OBTENÇÃO DA CURVA DE PERCOLAÇÃO DE COMPÓSITO POLIMÉRICO CONDUTOR A BASE DE TPV

140 CARACTERIZAÇÃO POR ESI(±) FT-ICR MS DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO SEPARADAS PELO MÉTODO DE "SÍLICA MOLHADA"

142 ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE AMOSTRAS DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) VIRGENS E REPROCESSADAS PARA FINS DE RECICLAGEM PRIMÁRIA

144 GRADIENTE DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE TEOR DE PLASTIFICANTE EM AMOSTRAS DE POLIAMIDA 11 ENVELHECIDAS EM ÁGUA DESOXIGENADA

146 CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE PVDF(S) COMERCIAIS POR ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

148 MONITORAMENTO DO TEOR DE PLASTIFICANTE EM POLIAMIDA 11 VIA MICROFLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Versão Preliminar

150 DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO PARA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS ATIVAS PARA A INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

152 USO DA TERMOGRAFIA POR INFRAVERMELHO PARA ESTUDO QUALITATIVO DA PERDA DE CALOR EM PEÇAS FABRICADAS POR IMPRESSÃO 3D IN SITU

154 PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA UTILIZAÇÃO DE PVDF COMO FILAMENTO DE IMPRESSÃO 3D FDM

157 Materiais Compósitos

158 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO POLIMÉRICO COM MATRIZ TERMOPLÁSTICA NANOESTRUTURADA PARA USO EM CAPACETES BALÍSTICOS.

160 EFEITO DA FUNCIONALIZAÇÃO NÃO COVALENTE DO CNT COM LÍQUIDO IÔNICO NOS COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/POLI(ÁCIDO LÁCTICO) NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E NA INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA

162 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS SANDUICHADOS PARA CONSTRUÇÃO DE EMBARCAÇÕES EM ESCALA

165 Métodos Matemáticos

166 SIMULAÇÃO NUMÉRICA BASEADA NO MÉTODO DOS ELEMENTOS DISCRETOS

168 INFLUÊNCIA NUMÉRICA ENTRE COEFICIENTES DE CONVECÇÃO DE CALOR NAS SUPERFÍCIES DE UMA PEÇA EM RESFRIAMENTO, BASEADA NA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSO

170 APLICAÇÃO DO MODELO MECANICISTA DA MOAGEM A MOAGEM AUTÓGENA

Versão Preliminar

ANAIS DA 5ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2019

Biomateriais

Versão Preliminar

Microscopia Confocal de Varredura a Laser para determinação de desgaste por tribocorrosão de ligas dentárias.

Camila Dias dos Reis Barros[1]*, José Antônio da Cunha Ponciano Gomes[1]
*creis@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado do CNPq
[1]Laboratório de Corrosão,LabCorr, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
Em avaliações de tribocorrosão a massa perdida representa um parâmetro importante para cálculo da interação de sinergismo entre atrito e corrosão. Em avaliações de tribocorrosão de ligas dentarias a massa perdida se apresenta valores em escala de grandeza inferior ao limite da balança analítica convencional. O presente trabalho fez utilização de microscopia confocal de varredura a laser para a obtenção de parâmetro de volume perdido em avaliações de tribocorrosão de ligas dentarias e conversão em massa perdida, como alternativa ao uso da balança.
Palavras-chave: tribocorrosão, volume perdido, perda de massa, microscopia confocal a laser.

Introdução

Em avaliações de tribocorrosão, o sinergismo ou interação entre corrosão e atrito pode ser avaliado através do volume perdido durante as avalições [1,2]. A norma ASTM G 99-05 indica a pesagem inicial e final da amostra em gramas, e a diferença entre as medidas para a conversão do volume total perdido durante a análise, como na equação 1, onde *V* é o volume total perdido em mm^3, *M* a massa total perdida em *g.,* e ρ a densidade da liga em g/cm^3. A partir deste dado de volume total (V_{TOT}) podem ser calculados o volume referente a corrosão (V_{COR}), o volume referente ao desgaste mecânico (V_{MEC}), e o sinergismo entre corrosão e desgaste mecânico (S), como na equação 2 [2]. O cálculo da componente de corrosão é baseado nas medidas eletroquímicas e propriedades do material, sendo utilizada a Lei de Faraday, apresentada na equação 3, onde *Q* é a carga gerada, *M* é o peso atômico, *n* é o número de valência, *F* é a constante de Faraday (96500 C/mol) e ρ é a densidade do material.

$$V_{Tot} = \frac{M}{\rho}\, x\, 1000, \qquad \text{Eq. 1}$$

$$V_{Tot} = V_{cor} + V_{mec} + S, \qquad \text{Eq. 2}$$

$$V_{cor} = \frac{QM}{nF\rho}, \qquad \text{Eq. 3}$$

Entretanto, há dificuldade de obtenção de perda de massa quando esta é baixa, como nas ligas citadas em avaliações de tribocorrosão em fluido corpóreo, devido à baixa precisão de pesagem em balança analítica convencional, a qual é limitada para valores abaixo de 1mg. Sendo assim, o presente o trabalho teve como objetivo encontrar um parâmetro mais representativo do volume perdido em avaliações de tribocorrosão em ligas dentárias passivas em soluções simuladoras de fluidos corpóreos.

Materiais e métodos

Amostras cilíndricas de 30mm de diâmetro e espessura de 2mm, preparadas com lixa 600, de ligas de Ti6Al4V, Ti c.p. (comercialmente puro) e NiCr fundido foram utilizadas para avaliação de tribocorrosão em solução sintética de saliva artificial pH3,0. Medidas gravimétricas foram realizadas antes e depois de cada avaliação em balança analítica convencional de precisão de 1mg. Ao término das avaliações também foram realizadas caracterização de superfície e obtenção de medidas de volume perdido através do software Conformap associado a reconstrução 3D obtida por microscopia confocal de varredura a laser. A ferramenta do software obteve o volume perdido (área desgastada) através de polinômio de ordem variável em função das superfícies encontradas. O volume obtido foi então multiplicado pela densidade da liga para obtenção da massa total perdida nas avaliações.

Resultados e discussão

As medidas gravimétricas obtidas durante as avaliações de tribocorrosão estão na Tabela 1, cuja variação encontra-se dentro da faixa de erro da balança

Tabela 1 – Medidas gravimétricas obtidas com balança e com confocal.

	ΔM (balança)	Volume (confocal)	ΔM (confocal)
Ti6Al4V	0,00190g ±0,0004	0,0509mm³ ±0,00042	0,000299g ±0,00007
NiCr	0,00135g ±0,0011	0,0097mm³ ±0,00034	0,000079g ±0,00004
Ti c.p.	0,00250g ±0,0014	0,0518mm³ ±0,00018	0,000233g ±0,00002

A reconstrução 3D de uma das ligas avaliadas, Ti6Al4V, é apresentada na Figura 1, sendo possível observar que a área desgastada não foi pontual,

Versão Preliminar

mas em trilha circular. A partir da imagem, podem ser calculadas pelo software as medidas de volume obtidas com confocal que estão apresentadas na Tabela 1, assim como conversão do volume perdido para perda de massa. Para o cálculo de volume perdido, foi delimitada a área ao redor da trilha, como na Figura 2, que para software é considerada como superfície "zero", sendo todos vales, ou áreas subsuperficiais incluídas no cálculo polinomial feito pelo software para a obtenção do volume.

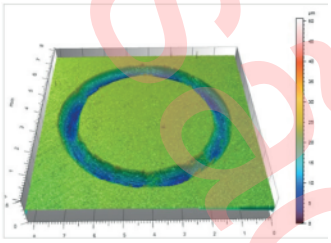


Figura 1 –Reconstrução 3D obtida por microscópio confocal de varredura a laser após avaliação de tribocorrosão de Ti6Al4V em saliva artificial.

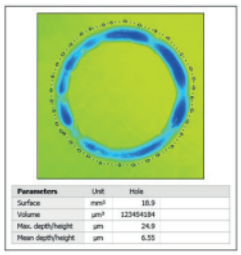


Figura 2 – Obtenção de volume desgastado após avaliação de tribocorrosão de Ti6Al4V em saliva artificial.

A massa perdida é um parâmetro necessário para o cálculo dos volumes perdidos de corrosão e de atrito, cuja razão permite classificar o mecanismo predominante de degradação [2]. Sendo assim, há necessidade de precisão para validação dos cálculos a partir dos parâmetros obtidos. A literatura menciona técnicas para obtenção do volume perdido que utilizam perfilômetro e interferômetro ótico de não-contato [3,4], e microscopia confocal de varredura a laser [5]. O uso de perfilometro permite a obtenção de largura e profundidade da trilha de desgaste, que multiplicado pelo comprimento da trilha fornece o volume perdido. O interferômetro além dos dados de largura e profundidade da trilha fornece também o volume perdido, mas com resolução inferior ao microscópio confocal. Dentre as formas de obtenção do parâmetro volume a partir da microscopia confocal de varredura a laser, Espallargas et al. [6] se baseou em medidas de largura e profundidade de 3 pontos da trilha de desgaste, extrapolando a medida para toda trilha e obtenção do volume. Pyjakovic et al [5] obteve medida de volume a partir da reconstrução 3 D obtida por microscopia confocal, de uma área desgastada pontual.

O volume encontrado para a liga Ti6Al4V encontra-se em similaridade de grandeza com o volume encontrado por Sivakumar [4] em avaliações de tribocorrosão, com mesmo parâmetro de carregamento e frequência em saliva artificial pH5,3, de 0,0326 mm^3 para liga Ti6Al4V. A vantagem desta forma de aquisição em sinergia com a ferramenta do software, permite considerar todas alterações de altura e largura encontradas ao longo de toda trilha, ao invés de estimar a partir de poucos pontos que poderiam não representar a trilha formada. Somado a isso, comparando os valores obtidos de massa perdida, a diferença encontrada demonstra a dificuldade de precisão do resultado obtido com a pesagem com balança analítica convencional, uma vez que o volume desgastado obtido por microscopia confocal encontra-se em valor mais baixo, de menor grandeza, que encontrado pela pesagem em balança analítica convencional, e em similaridade de grandeza com valores encontrados para a liga Ti6Al4V em saliva em medidas encontradas na literatura.

Conclusões

O resultado obtido através das medidas de confocal contorna a dificuldade da precisão de casas decimais necessárias, a qual não foi obtida com a balança convencional analítica para avaliações de tribocorrosão, onde a perda de massa é de valor baixo, o que poderia comprometer as análises que utilizam como base estes valores. A avaliação de volume pela técnica de microscopia confocal permitiu a obtenção de volume desgastado em menor grandeza sendo de maior precisão para as avaliações de tribocorrosão.

Agradecimentos

Agradecimentos ao apoio financeiro do CNPq e ao Prof. Ivan N. Bastos da UERJ, pela concessão do equipamento tribometro utilizado para as avaliações.

Referências

[1] ASTM G99-05 Standard method for wear testing with a pin-on-disc apparatus.
[2] ASTM G119-09 Standard guide for determining synergism between wear and corrosion.
[3] Alansari &Sun. Journal of mechanical behaviour of biomedical materials 74 (2011) 221-231
[4] Sivakumar et al. Wear 270 (2011) 371.
[5] Pejakovic et al. Tribology International 119 (2018) 55-65.

Versão Preliminar

Filmes eletrofiados de PCL carreados com extratos naturais para uso na engenharia tecidual de pele

Agnes Chacor de Figueiredo[1]*, Javier Mauricio Anaya Mancipe[1,2], Marcos Lopes Dias[2], Rossana Mara da Silva Moreira Thiré[1].

*agnes.chacor@nano.ufrj.br, bolsista de IC do CNPq
[1] Laboratório de Biomateriais e Bioengenharia, DMM-EP/PEMM-COPPE/UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ
[2] Laboratório de Catálise para Polimerização, Reciclagem e Polímeros Biodegradáveis, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
Um dos processos utilizados para obtenção de biomateriais visando a regeneração de pele é a eletrofiação, que produz nanofibras poliméricas, formando filmes a partir de um polímero em solução. Entre os polímeros mais comumente utilizados, destaca-se a policaprolactona (PCL) pelo grande potencial em aplicações biomédicas e em sistemas de liberação. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo produzir filmes eletrofiados de PCL, PCL + Própolis e PCL + Arnica e avaliar o efeito dos parâmetros experimentais na morfologia e na cinética de liberação "in vitro" destes extratos. Até o presente momento, foi possível concluir que a umidade do meio e a viscosidade da solução afetam de forma significativa a morfologia das nanoestruturas.
Palavras-chave: Eletrofiação, Policaprolactona, Própolis, Arnica, Engenharia tecidual.

Introdução

A implementação de extratos naturais como fitofármacos com propriedades anti-inflamatórias e antifúngicas têm sido usados amplamente pela população do mundo todo. Estudos desenvolvidos na área de engenharia tecidual têm focado na incorporação destes extratos em matrizes de biopolímeros como uma alternativa promissora para o tratamento de feridas da pele. Os extratos naturais, como a própolis (produzidos por abelhas) e a arnica (extraída da planta *Arnica montana*) possuem grande poder anti-inflamatório e antimicrobiano, motivo pelo qual têm sido utilizados amplamente no auxílio na regeneração do epitélio e da derme. A própolis possui propriedades antioxidante, antimicrobiana e cicatrizante devido à presença de compostos fenólicos como flavonoides e ácidos fenólicos em sua composição [1], enquanto que a arnica, além de apresentar atividades imunomoduladoras, também possui atividades antimicrobianas e anti-inflamatórias, que podem colaborar na recuperação do tecido [2] [3].

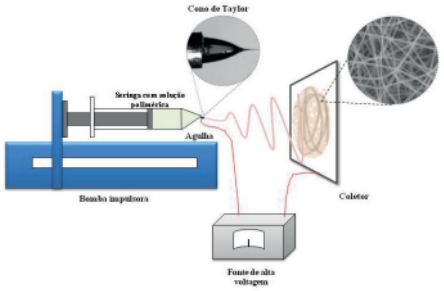


Figura 1 – Representação do sistema de eletrofiação. [1]

A eletrofiação, composta por uma bomba impulsora de seringa, uma fonte de alta voltagem, e um coletor, como na Figura 1, é uma técnica muito usada para a formação de filmes nanoestruturados a partir de um polímero em solução [4]. A formação de fibras nos filmes é influenciada por diversos parâmetros ambientais e de processamento, como vazão, viscosidade, umidade, entre outros. Submetida ao campo elétrico e à vazão constante gerada pela bomba impulsora, a gota na ponta da seringa rompe a tensão superficial, percorrendo a distância até o coletor com uma trajetória cônica, o cone de Taylor [5].

Assim, este trabalho teve como objetivo a produção de filmes eletrofiados de PCL, PCL + Própolis e PCL + Arnica e a avaliação das principais variáveis da eletrofiação na morfologia dos filmes e na liberação de fármacos *in vitro*.

Materiais e métodos

Foi usada policaprolactona (PCL) em pellets adquirida da Sigma-Aldrich Brasil (M_n=85.000). Foram usados como solventes: ácido acético glacial (AC), ácido fórmico 98% de pureza (AF), adquiridos na indústria Vetec química Fina LTDA. O extrato alcoólico de própolis foi adquirido da Apis Flora, Indústria Brasileira, Ribeirão Preto, São Paulo. Foi adquirida solução alcoólica de Arnica Montana 6CH, da Farmácia e Laboratório Homeopático Almeida Prado LTDA. São Paulo, São Paulo.

Foram preparadas soluções com 30% m/v de PCL usando como solvente uma relação volumétrica de

Versão Preliminar

90AC/AF. As soluções foram preparadas sob agitação magnética por 12 horas à temperatura ambiente e foram armazenadas por tempos variados a 35°C.

Para o sistema de eletrofiação, foi usado um sistema horizontal composto por uma fonte de alta voltagem Glassman High Voltage modelo PS/FC 60p02.0-1, uma bomba injetora para seringa KDS série 100 e placa coletora de alumínio conectada a fio terra. 5 ml de soluções foram eletrofiadas por um período de 2 horas, usando uma seringa plástica e agulha metálica de 24 gauge. Parâmetros como voltagem (10 – 20 kV), distância percorrida (10 e 15 cm), vazão (0,75 – 4,0 mL h^{-1}), viscosidade da solução e umidade do meio (48 – 70%) foram avaliados na produção dos filmes. As fibras foram caracterizadas por MEV e FTIR-ATR.

Resultados e discussão

A viscosidade e a umidade, analisadas por viscosimetria e por um termo-higrômetro digital respectivamente, mostraram-se parâmetros importantes na determinação do tipo de nanoestruturas obtidas no filme. Soluções com viscosidades mais altas levaram a produção de filmes com morfologia homogênea, contendo fibras mais finas.

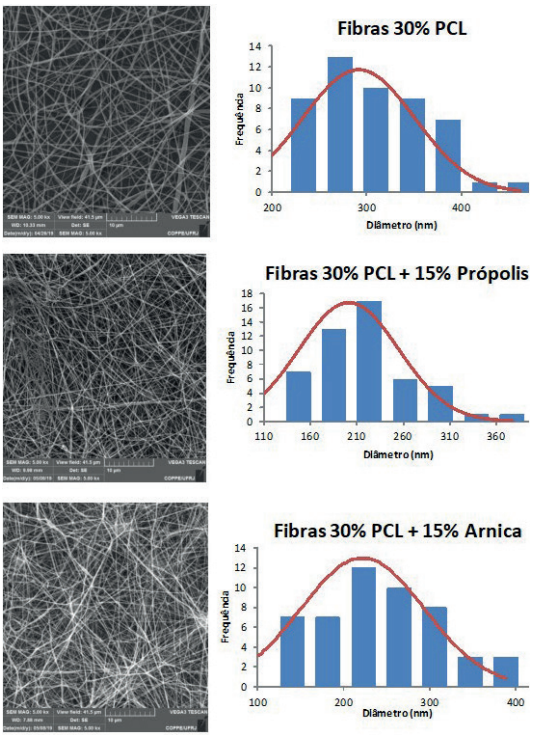


Figura 2 – Imagens de MEV e histograma dos diâmetros das fibras de (a) PCL, (b) PCL + Própolis e (c) PCL + Arnica obtidos com distância de 10 cm, voltagem de 10 kV e vazão de 2 mL h^{-1}.

Tabela 1 – Diâmetros médios das fibras observadas nos filmes obtidos com distância de 10 cm, voltagem de 10 kV e vazão de 2 mL h^{-1}.

	Média (nm)	Desv Pad	Variância
30% PCL	291,1	59,4	3,5
30% PCL + 15% Própolis	201,5	53,5	2,9
30% PCL + 15% Arnica	222	71,7	5,1

Utilizando os mesmos parâmetros para a eletrofiação, observamos que a presença de própolis ou arnica não influenciou significativamente o diâmetro das fibras obtidas.

Conclusões

Foi possível obter fibras contínuas com diâmetros homogêneos para PCL, PCL + Própolis e PCL + Arnica. O conjunto de parâmetros experimentais estabelecidos: distância de 10 cm, voltagem de 10 kV e vazão de 2 mL h^{-1} propiciou a estabilização do cone de Taylor, o que permitiu a produção de fibras com diâmetros homogêneos e livres de defeitos.

A obtenção de fibras contínuas com diâmetros uniformes e livres de defeitos foi possível devido à estabilidade do cone de Taylor [5], o qual foi mantido pela implementação de uma alta concentração de PCL. Dita estabilidade prevaleceu à perda de viscosidade das soluções, observada qualitativamente, em relação ao caráter ácido do sistema de solventes 90AC/AF, o que concorda com o relatado na literatura para a eletrofiação de PCL usando o AC como solvente.

Agradecimentos

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

Referências

[1] M. Zilius, K. Ramanauskiene, V. Briedis, Evid Based Complement Atlernat Med. 2013 (2013) 958717.
[2] R.N. Oliveira, C.M.P. Da Silva, A.P.D. Moreira, R.H. Mendonça, R.M.S.M. Thiré, G.B. McGuinness. J Appl Polym Sci. 134 (2017) 45392.
[3] P. Kriplani, K. Guarve, U.S. Baghael, J Pharm Pharmacol. 69 (2017) 925.
[4] J.M. Anaya, M.L. Dias, R.M.S. Thiré, Revista Matéria: Rio de Janeiro, 2019. (Aceito)
[5] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. Teo, T. Lim, Z. Ma. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapure. 2005.

Texto Preliminar

Caracterização de membranas poliméricas de poli(álcool vinílico)/carboximetilcelulose carreadas com alteplase para a prevenção de aderência intestinal

Franz Acker Lobianco[1]*, Bruna Nunes Teixeira[1], Áureo Evangelista Santana[2], Luisa Gouvêa Teixeira[2], Rossana Mara da Silva MoreiraThiré[1]

*franz_acker@poli.ufrj.br, bolsista de IC do CNPq
[1]Laboratório de Biopolímeros e Biomateriais, PEMM-COPPE-UFRJ, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ
[2]Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP/Campus de Jaboticabal, 14884-900, Jaboticabal, SP

Resumo
A aderência intestinal é uma condição presente no pós-operatório de animais e seres humanos, podendo provocar sérias complicações, tal como o não funcionamento do trato intestinal. Membranas poliméricas podem ser utilizadas como barreira na prevenção da adesão dos órgãos da cavidade abdominal. Este trabalho teve por objetivo produzir membranas de poli(álcool vinílico)(PVA) e carboximetilcelulose(CMC), carreadas com alteplase, um fármaco de ação trombolítica, visando o impedimento da aderência intra-abdominal em equinos. As membranas produzidas foram caracterizadas via microscopia óptica, FTIR/ATR e ensaio de cinétitca de liberação seguido de espectroscopia Uv-Vis. Os resultados indicam que a liberação total do fármaco ocorreu em 30 minutos, sendo necessário promover modificações no material para aumentar o tempo de liberação.
Palavras-chave: biopolímeros, membrana de barreira, poli(álcool vinílico), carboximetilcelulose, alteplase.

Introdução

A cólica equina (dor na região abdominal oriunda de distúrbios digestivos) é uma das condições mais comuns da rotina clínica equina. Suas causas, sintomas e gravidade são variados, e na maioria dos casos não existe indicação cirúrgica [1]. No entanto, quando há necessidade de cirurgia, existe um risco considerável de haver aderência intestinal causada pela sutura utilizada. Nesses casos, pode haver complicações graves, com possibilidade de óbito animal [2].

Para evitar este tipo de aderência, que também ocorre em humanos e outros mamíferos, diferentes alternativas podem ser aplicadas. Dentre elas o uso de membranas poliméricas que envolvem a região suturada, isolando-a de outros tecidos internos da cavidade abdominal [3]. Membranas de ácido hialurônico e carboximetilcelulose, celulose regenerada, icodextrina 4%, dentre outros, já são utilizadas para este fim [4].

O PVA, um polímero termoplástico amplamente utilizado na indústria de adesivos, possui excelente capacidade de formação de filmes, solubilidade em água, e é um material biodegradável e biocompatível [5]. A CMC possui propriedade de mucilagem, já sendo aplicada durante cirurgias para facilitar o manuseio das alças intestinais. A produção de membranas utilizando esses dois componentes visa agregar as propriedades dos dois biopolímeros para produzir um material com características e funções que atendam a demanda clínica.

Esse trabalho teve, por objetivo, a produção e caracterização de membranas de PVA, CMC carreadas, ou não, com o fármaco alteplase para aplicação em cirurgias abdominais em equinos.

Materiais e métodos

Os biopolímeros PVA e CMC foram adquiridos da Sigma-Aldrich. A alteplase (Actilyse®) foi adquirida do laboratório Boehringer Ingelheim. A composição final utilizada nas membranas foi de 2% massa/volume de CMC e 8% massa/volume de PVA (ambos em água) com ou sem a adição do fármaco. Os polímeros foram solubilizados separadamente e depois homogeneizados para a formação da solução final. Para membranas com alteplase, a mesma foi solubilizada em água destilada à concentração de 0,2% massa/volume e teve a CMC particulada adicionada posteriormente para solubilização. A solução final foi vertida em moldes e a evaporação do solvente foi feita em estufa ventilada. As membranas foram esterilizadas por radiação UV durante uma hora para posterior utilização.

Visando avaliar a capacidade das membranas em liberar o fármaco, foram realizados ensaios de liberação onde as membranas foram imersas em solução salina (PBS), a 37°C e movimento orbital a 100RPM por 10 dias. Foram retiradas alíquotas do sobrenadante em diferentes tempos, seguida da leitura desse sobrenadante por espectroscopia UV-Vis. Adicionalmente, as membranas foram caracterizadas por FTIR e microscopia óptica (250x a 1000x).

Versão Preliminar

Resultados e discussão

Os espectros de FTIR das membranas com e sem fármaco e do fármaco puro (Figura 1) indicam possível interação química do fármaco com as cadeias poliméricas, gerando novas ligações químicas primárias. No espectro referente a alteplase ($C_{2569}H_{3928}N_{746}O_{781}S_{40}$), foi possível observar uma banda fraca em torno de 3300cm^{-1}, podendo ser decorrente da presença de aminas secundárias originalmente contidas no fármaco. O surgimento de dois picos no espectro da membrana com fármaco entre 3350cm^{-1} e 3450cm^{-1} pode indicar a formação de aminas primárias após a integração do fármaco à membrana polimérica, indicando interação química entre fármaco e as cadeias do PVA e CMC.

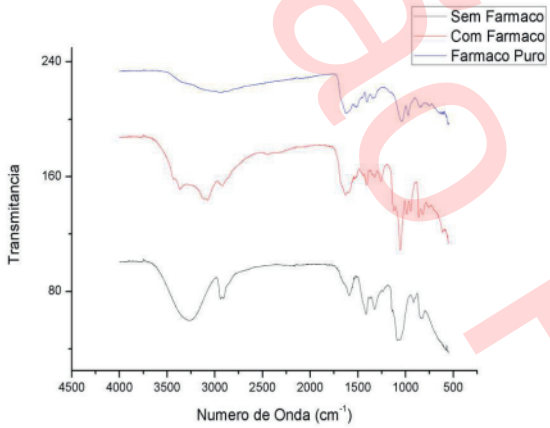


Figura 1: Análise de FTIR das membranas e fármaco.

Apesar dos resultados de FTIR indicarem uma interação química entre fármaco e biopolímeros, as leituras de Uv-Vis indicaram que o fármaco foi completamente liberado da membrana nas primeiras horas em imersão, o que poderia indicar que o mesmo realizou apenas ligações secundárias, ou que houve algum tipo de segregação espacial do fármaco na solidificação da membrana.

Para avaliar a morfologia das membranas e alguma possível aglomeração de fármaco na superfície, amostras da membrana contendo fármaco foram analisadas antes e depois do ensaio de liberação em um microscópio óptico de 250x a 1000x (Figuras 2A e 2B). Foi possível observar a presença de um particulado acicular característico nas amostras (Figuras 2A e 2B), cuja presença não foi observada após o ensaio de liberação (Figuras 3A e 3B). A hipótese levantada é de que o fármaco tenha sofrido segregação espacial durante a solidificação da membrana (sendo sua massa molar menor do que as dos polímeros presentes), tendo exsudado para a superfície, e sofrido posteriormente reticulação com a membrana durante a esterilização por Uv, apresentando assim ligações primárias com o restante da membrana, porém sofrendo rápida liberação devido ao seu contato direto com o meio.

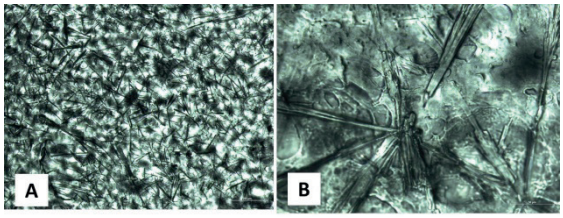


Figura 2 - Microscopia óptica da membrana com fármaco antes do ensaio de liberação. (2A) 250x. (2B) 1000x.

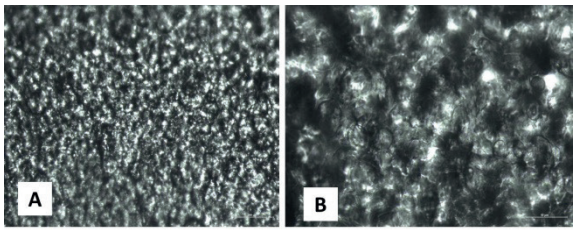


Figura 3 - Microscopia óptica da membrana com fármaco após o ensaio de liberação. (3A) 250x. (3B) 1000x.

Conclusões

A possível retenção do fármaco na superfície das membranas poliméricas pode ter contribuído para sua rápida liberação em PBS. Esse resultado indica que a aplicação de membranas na aderência abdominal de equinos é limitada, pois o tempo médio de tratamento excede o período de liberação total observado. No entanto, alterações na mistura dos componentes da solução, bem como na rota de evaporação, estão sendo propostas visando melhorar a dispersão do fármaco na matriz polimérica.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FAPERJ e FAPESP, pelo apoio financeiro.

Referências

1. https://www.ourofinosaudeanimal.com/ourofinoemcampo/categoria/artigos/colica-em-equinos-2/
2. M.F. Lopes, A.C.O. Dearo, P. Iamaguti, A. Thomassian, L.M.A. Figueiredo, Cienc. Rural 28 (1998) 423
3. P.C. Basilio, Rev. Bras. Coloproct. 23 (2003) 168
4. Y. Yeo, D.S. Kohane, Eur. J. Pharm Biopharm. 68 (2008) 57
5. OLIVEIRA, Pedro Paulo Martins de. Uso de membrana de poli (alcool vinilico) - PVAl como substituto pericardico: trabalho experimental, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Nanotecnologia usada na regeneração tecidual óssea: Produção de nanopartículas por ablação com laser pulsado

Carolina K. Sanz[1]; Meysan Keley; Fabricio Borghi; Aline Raybolt e Sérgio Camargo Jr.[1]

*carolinasanz@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado do CNPq
[1]Laboratório de Recobrimentos Protetores, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
Com o aumento da expectativa de vida da população, muitos tecidos sofrem comprometimento ao longo dos anos. Entre os mais afetados podemos incluir o tecido ósseo. A nanotecnologia surge como um importante aliado na reconstrução e reparo desses tecidos. Desenvolvendo funções como tratamento de doenças, carreamento de fármaco e moléculas bioativas. Nesse trabalho foi desenvolvido um sistema para a síntese de nanopartícula de hidroxiapatita para posterior carreamento e liberação controlada de fármaco. As amostras foram produzidas variando parâmetros como, fluência e comprimento de onda do laser e até o presente momento as amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão e o mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva.
Palavras-chave: Nanopartículas; hidroxiapatita, biovidro, regeneração tecidual óssea, pulsed laser ablation.

Introdução

A medicina regenerativa visa desenvolver métodos para regenerar, reparar ou substituir tecidos ou órgãos danificados/doentes com base em estratégias integradas de engenharia de tecidos, biologia molecular, biomateriais e biologia de células-tronco. A regeneração tecidual pode ser obtida estimulando os mecanismos de reparo do corpo e promovendo a proliferação celular.

Uma vez que a maioria dos tecidos humanos possuem estrutura em escala nano, os progressos na área da nanotecnologia ajudam a acelerar avanços na medicina regenerativa [1,2].

Sendo assim, como a nanotecnologia abre novas oportunidades na engenharia de tecido ósseo?

A nanotecnologia representa uma importante fronteira com potencial para avançar significativamente no campo da engenharia de tecidos ósseos. Hoje o campo da regeneração e reparo ósseo possui diversas limitações, entre elas, a deficiência na proliferação e diferenciação de células ósseas, a dificuldade da produção de materiais de enxerto com tempo de degradação semelhante ao de neoformação óssea, confecção de materiais de enxerto que mantenham as suas propriedades mecânicas durante todo o período de cicatrização e a produção inadequada de fatores extrínsecos necessários para a osteogênese eficiente. Com isso, as áreas importantes da nanotecnologia com implicações para regeneração tecidual óssea são: (i) entrega de moléculas bioativas e fatores de crescimento por meio de nanopartículas; (ii) marcação e direcionamento de células mediadas por nanopartículas, e (iii) construção e modificação de arcabouços e membranas com elementos na escala nano para melhorar a interações células-biomaterial, biocompatibilidade e estabilidade mecânica [3,4].

As nanopartículas podem ser produzidas por diferentes processos, entre eles a produção de nanopartículas por laser pulsado em meio aquoso tem recebido atenção. Nessa técnica um laser pulsado de alta energia incide sobre um alvo, gerando ablação de partículas [5]. A técnica permite a ablação, e com isso, a produção de nanopartículas de qualquer material que absorva na faixa do comprimento de onda emitido pelo laser, além de outras vantagens, como a formação direta de nanopartículas em soluções, ausência de contaminação, aproveitamento e coleta de todas as partículas, facilidade de preparação e baixo custo de processamento. Muitos grupos de pesquisa têm se valido dessa técnica para produção de nanopartículas bioativas com potencial para regeneração óssea, sendo a hidroxiapatita um dos principais objetos de estudo dessa área [6,7].

Nesse trabalho será apresentada a produção de nanopartículas de hidroxiapatita (HA), pela técnica de ablação a laser.

Materiais e métodos

Para a produção das nanopartículas foi desenvolvido um sistema composto por espelho, lente (com distância focal de 40 cm), um motor de passo, para fazer a rotação do alvo e laser de Nd-YAG (1064 nm) e como representado na Figura 1. Podem ser acoplados a esse laser harmônicos,

responsáveis por alterarem o comprimento de onda emito pelo mesmo.

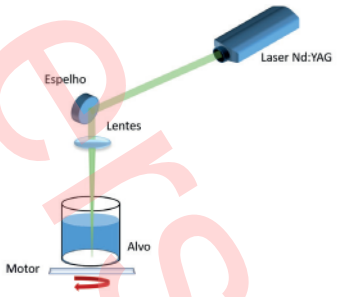


Figura 1 – Esquema do sistema desenvolvido para a produção de nanopartículas por ablação por laser pulsado.

Todas as amostras foram produzidas em meio aquoso, por um período de tempo de 20 minutos e mantendo a distância focal indicada pelo fabricante das lentes. Os parâmetros variados foram, comprimento de onda o laser (355 nm; 532 nm; 1064 nm) e fluência (50 e 100mJ).

Resultados e discussão

Durante a produção de todas as amostras, foi possível observar a formação de uma pluma de plasma e consequentemente a ablação de partículas do material em meio aquoso.

As imagens apresentadas na Fig.2 são representativas da produção de nanopartículas de HÁ, produzidas com λ=532 nm e fluência de 100 mJ. Na Figura 2A podemos observar uma quantidade significativa de NPs, dispersas por toda superfície. Com base na micrografia representada pela Fig. 2B podemos observar a presença de nanopartículas de hidroxiapatita com diâmetros menores que 50 nm.

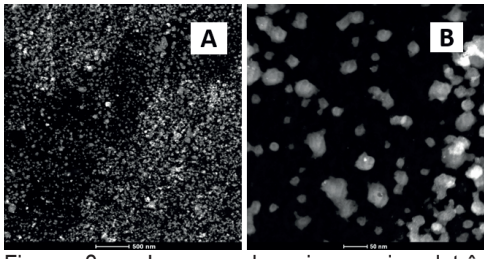


Figura 2 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (A) visão geral das nanopartículas de hidroxiapatita (12kx); (B) Nanopartículas de hidroxiapatita (160kx).

Podemos verificar por mapeamento de EDS que os elementos químicos encontrados na hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) são preservados após a formação das nanopartículas como é mostrado na Figura 3.

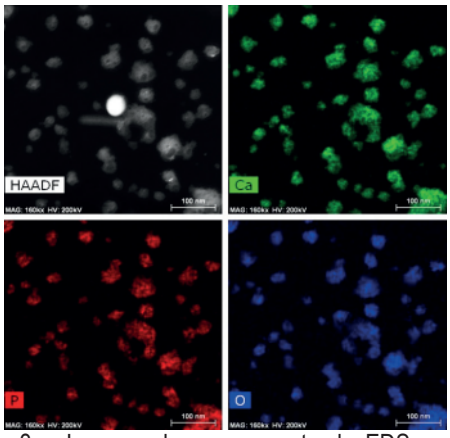


Figura 3 – Imagem de mapeamento de EDS onde os elementos constituintes de hidroxiapatita podem ser observados.

Conclusões

A partir do sistema desenvolvido foi possível a obtenção da nanopartículas de hidroxiapatita. Os resultados obtidos nesse trabalho são de suma importância para a continuidade do meu projeto de doutorado, que visa a utilização de nanopartículas bioativas para o carreamento e liberação controlada de fármaco.

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pelo financiamento; ao Laboratório de Instrumentação e Fotônica da COPPE pelo uso do laser; Ao Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE pelo uso do Titan G2 80-200 – FEI.

Referências

[1] D. Atashroo, V.W. Wong, G.G. Walmsley, M.T. Longaker, A. McArdle, R. Tevlin, A. Momeni, A.H. Feroze, D.C. Wan, P.H. Lorenz, M.S. Hu, Biol. Med. 11 (2015) 1253–1263.

[2] H. Cheng, A. Chawla, Y. Yang, Y. Li, J. Zhang, H.L. Jang, A. Khademhosseini, Drug Discov. Today. 22 (2017) 1336–1350.

[3] Y. Yang, A. Chawla, J. Zhang, A. Esa, H.L. Jang, A. Khademhosseini, Healing Tissues at the Nanoscale, Elsevier Inc., 2018.

[4] E. Saiz, E.A. Zimmermann, J.S. Lee, U.G.K. Wegst, A.P. Tomsia, Dent. Mater. 29 (2013) 103.

[5] M. Dell'Aglio, R. Gaudiuso, O. De Pascale, A. De Giacomo, Appl. Surf. Sci. 348 (2015) 4–9.

[6] N. Tran, T.J. Webster, Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology. 1 (2009)

[7] M. Rodio, L. Coluccino, E. Romeo, A. Genovese, A. Diaspro, G. Garau, R. Intartaglia, J. Mater. Chem. B. 5 (2017) 279–288.

Versão Preliminar

Determinação da Distribuição da Densidade Mineral Óssea (BMDD) do tecido ósseo cortical usando análise quantitativa de imagens de elétrons retroespalhados (qBEI-MEV).

Giulia Fahime Martins Sadala[1]*, Cristiane Evelise Ribeiro da Silva[1], Maurício de Jesus Monteiro[1]

*giuliafahime@poli.ufrj.br, bolsista de IC do CNPq no Instituto Nacional de Tecnologia
[1]Divisão de Ensaios em Materiais e Produtos- DIEMP, Instituto Nacional de Tecnologia, 20081-312, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

A osteoporose, doença osteometabólica caracterizada pela desmineralização óssea, está associada ao aumento do risco de fratura. Entender a distribuição da densidade mineral óssea (DDMO), principal determinante da qualidade biomecânica do tecido ósseo, auxiliará na caracterização das etapas de desmineralização do tecido ósseo cortical e diagnóstico da doença, além da predição de fratura. Para isso, por meio da técnica de quantificação de imagens de elétrons retroespalhados (qBEI-MEV), avaliaremos a DDMO relacionando as diferentes tonalidades de cinzas das imagens com a concentração de cálcio naquela região. As imagens serão processadas utilizando os softwares ImageJ e Matlab® ou Python® e a DDMO será determinada e validada utilizando microfluorêscencia de Raios-X.

Palavras-chave: Osteoporose, Desmineralização, Microestrutura, DDMO, qBEI

Introdução

A osteoporose, doença osteometabólica caracterizada pela desmineralização óssea, está associada ao aumento do risco de fratura. O tecido ósseo é um composto de matriz e mineral com cerca de 23 % de fase matriz ou orgânica e 77% fase mineral ou inorgânica (Carter et al, 1978). O diagnóstico da osteoporose baseia-se na avaliação quantitativa da densidade mineral óssea (DMO), normalmente utilizando métodos radiológicos ou microradiográficos tais como absormetria de dupla emissão de raios-X (DEXA) e tomografia quantitativa computadorizada. Uma das várias características de qualidade óssea conhecidas por reger a resistência mecânica do tecido ósseo é a quantidade de mineral junto com sua distribuição dentro da matriz do tecido ósseo (Currey, 1984, Follet et al, 2004). Em contraposição à DMO, a distribuição da densidade mineral óssea (DDMO), medida por imagens de elétrons retroespalhados (MEV) de forma quantitativa (qBEI, sigla em inglês), é capaz de medir diferenças em graus de mineralização. O método qBEI baseia-se na detecção de elétrons retroespalhados em uma região próxima à superfície da amostra atingida pelo feixe de elétrons primário de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). No caso do tecido ósseo, onde a matriz orgânica (H, C, N, O, P, S) e mineral (Ca, P, O, H, C, Mg) são os componentes essenciais, a concentração de cálcio, o constituinte com maior número atômico (Z = 20), influencia predominantemente a intensidade dos elétrons retroespalhados (BE, sigla em inglês).

Materiais e métodos

Foram avaliados o tecido ósseo cortical bovino fresco de fêmures de bois Nelore jovens, com 2 anos de idade. As amostras foram limpas para remoção de tecidos moles usando 30 vol. de peróxido de hidrogênio. Posteriormente, eles foram cortados na região da diáfise média para obtenção dos corpos de prova. A desmineralização óssea foi quimicamente induzida. O agente químico utilizado foi 0,1 M EDTA pH 11. Os tempos de imersão são de 1 h + 1 h + 2 h + 4 h + 4 h + 6 h + 6 h nas primeiras 24 horas, a fim de avaliar lentamente o processo. Depois disso, as amostras foram desidratadas utilizando acetona e resina SPURR e posteriormente emblocadas nessa mesma resina. A cura da resina se deu por aproximadamente 20h em uma temperatura de 70ºC.

Foram preparadas 17 amostras em diferentes etapas de desmineralização. Algumas estavam sem desmineralizar, outras estavam com 1h de imersão em EDTA; outras com 2h de imersão e o resto com 4h. Elas passaram por um lixamento, passando pelas lixas 220, 320, 420 e 600 em uma politriz metalográfica e em seguida, foi feito um polimento, começando na pasta de diamante de 6µm, 3µm e finalizando em 1 µm. As amostras após todos os procedimentos estão retratadas na figura 1.

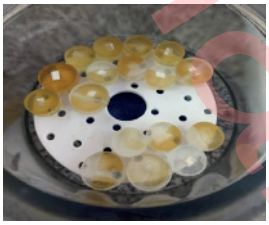
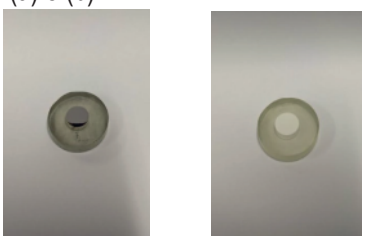


Figura 1- Amostras após a última etapa de polimento

Versão Preliminar

Para uma boa calibração da relação *Número Atômico/ Tonalidade de Cinza* em uma imagem de BSE, é necessário utilizar elementos puros como base de análise. A faixa de escala de nível de cinza será calibrada usando padrões de carbono puro, alumínio e hidroxiapatita, alterando os parâmetros de voltagem e corrente do MEV, que influenciam diretamente no brilho e contraste da imagem. A partir da análise dos padrões sob essas condições, analisaremos suas imagens BSE e traçaremos uma reta de calibração que servirá para relacionar o número atômico desses elementos com a tonalidade de cinza presente dos mesmos nessa imagem adquirida. No artigo de Roschger, 1998, ele encontra uma tonalidade de cinza de 25 para o carbono e 225 para o alumínio. E a partir disso, ele afirma que a hidroxiapatita segundo esse padrão, possui uma tonalidade de cinza de 255.

Os padrões foram embutidos e passaram por etapas de lixamento e polimento, assim como as amostras de tecido ósseo. Os padrões prontos para serem analisados no MEV estão retratados nas Figuras 2 (a) e (b).



(a) (b)

Figura 2 - (a) Padrão de alumínio e (b) Padrão de hidroxiapatita

Até o momento, somente um modelo de macro para o processamento de imagens utilizando o ImageJ foi criada. Ela tem por objetivo relacionar a tonalidade de cinza presente nas amostras analisadas com a concentração de cálcio das mesmas. Ela funciona analisando a região selecionada pelo utilizador, criando um histograma de acordo com a distribuição dos pixels em relação à tonalidade de cinza dos mesmos. A partir desse histograma ela cria uma tabela com duas colunas: Uma delas com a intensidade das tonalidades dos pixels, que variam de 0 a 255, e a outra, a quantidade de pixels com essa intensidade. A macro criada gera, além dessas duas, mais uma coluna,que relaciona diretamente a tonalidade de cinza com a concentração de cálcio naquela região (utilizando o número atômico médio da hidroxiapatita e considerando que 100% de hidroxiapatita indicam a tonalidade mais clara, 255, como no modelo de Roschger, 1998, e que essa possui 39,9% de Ca). No final, um novo histograma que relaciona diretamente a quantidade de cálcio na região com a intensidade de tom de cinza na mesma é criado.

Resultados e discussão

Considerando a Figura 3 como um exemplo inicial de como a macro funciona, conseguimos gerar o histograma visto na Figura 4, onde o eixo das abscissas indica a concentração de cálcio na região analisada e o eixo das ordenadas a sua frequência relativa.

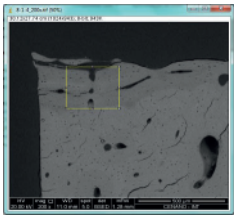


Figura 3: Região analisada de uma amostra

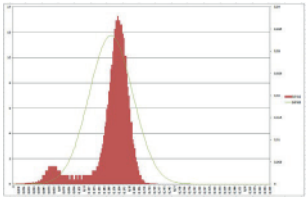


Figura 4: Histograma gerado a partir do arquivo .csv gerado.

Conclusões

O trabalho ainda não está concluído e ainda precisa de ajustes tanto na *macro* responsável pelas análises das imagens de BSE quanto nas condições de análise no MEV. O MEV convencional não possui uma boa estabilidade de corrente, portanto, nas próximas análises será utilizado o MEV-FEG. Mas já pelos resultados alcançados foi possível perceber que é possível relacionar diretamente a quantidade de pixels e suas intensidades com a quantidade de cálcio presente naquela região. Com microfluorescência de raios X será possível confirmar futuramente se os dados encontrados são confiáveis.

Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq, pela oportunidade da bolsa de pesquisa e a todos do INT que vêm me auxiliando durante todos esses meses.

Referências

[1] ROSCHGER P. et al. Validation of Quantitative Backscattered Electron Imaging for the Measurement of Mineral Density Distribution in Human Bone Biopsies. October, vol. 23, no. 4, pp. 319–326, 1998.

[2] COWIN, S. & Telega, J. Bone Mechanics Handbook, 2nd Edition. Appl. Mech. Rev. 56, B61 (2003).

Versão Preliminar

Versão Preliminar

ANAIS DA 5ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2019

Cerâmicas Avançadas

Versão Preliminar

Estudo da morfologia da nanoestrutura de $NaNbO_3$ formada sobre nióbio metálico, pela técnica de tomografia de elétrons e STEM

Beatriz Rodrigues Canabarro[1]*, Paula Mendes Jardim[1]

*canabarro@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado da CAPES
[1]Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
A área de pesquisa dos nanomateriais tem crescido vertiginosamente nas últimas duas décadas, não apenas pela descoberta de formas de sintetizar materiais e dispositivos na nanoescala, mas principalmente pelo avanço das técnicas de caracterização desses materiais. Uma delas é a técnica de tomografia de elétrons que permite a visualização de projeções da nanoestrutura em diferentes ângulos e, consequentemente, a identificação da sua morfologia tridimensional. Esse estudo visa caracterizar a orientação cristalográfica dos nanocristais 1D, pelas imagens de alta resolução de STEM e confirmar a mudança de morfologia de nanofio para nanofita, dependendo das condições de síntese utilizadas, utilizando a técnica de tomografia de elétrons.
Palavras-chave: $NaNbO_3$, nanofios, nanofitas, STEM, tomografia de elétrons.

Introdução

As perovskitas de niobato de sódio são bastante estudadas pelas suas propriedades associadas ao seu interesse tecnológico, devido às suas propriedades de semicondutividade, piezoeletricidadede, sua capacidade fotocatalítica, além de ser um composto facilmente sintetizado e atóxico [1]. Uma forma, eficiente e barata, de obtenção desse material é a partir da rota hidrotérmica alcalina. Por meio dessa técnica, é possível obter o crescimento do óxido nanoestruturado, na forma de nanofios e nanofitas, a partir do substrato, como é o caso do niobato de sódio crescido sobre nióbio metálico [2–4]. Com o intuito de utilizar esse sistema, composto por uma camada nanoestruturada de niobato de sódio suportado em nióbio metálico, como um possível dispositivo piezofototrônico, é preciso determinar a morfologia obtida, assim como a orientação cristalográfica dos nanocristais 1D, em diferentes condições de síntese.

O surgimento da técnica de tomografia de elétrons realizada no microscópio eletrônico de transmissão, que consiste na obtenção de diferentes projeções 2D da amostra nanométrica em diferentes ângulos de inclinação do porta-amostras, uma vez que a combinação dessas projeções remete ao formato tridimensional da amostra [5]. Essa técnica de caracterização possibilitou o estudo da morfologia de nanoestruturas e distinção entre morfologias muito semelhantes, como é o caso de nanofios e nanofitas. Nesse estudo será caracterizada a nanoestrutura de $NaNbO_3$ formada sobre a placa de nióbio, avaliando a morfologia e orientações cristalográficas dos nanocristais 1D obtidos em duas condições de síntese.

Materiais e métodos

As nanoestruturas de niobato de sódio foram sintetizadas via rota hidrotérmica alcalina a partir do nióbio metálico na forma de placas. Para isso, foram adicionadas as placas de Nb juntamente com 180 mL de NaOH, na autoclave programada para manter o sistema a temperatura constante por um período de tempo determinado, sem agitação. Nesse estudo foram utilizadas duas condições de síntese diferentes, para obter nanofios e nanofitas. Para a obtenção de nanofios foram utilizados concentração de NaOH de 0,50M, 80°C por 24 horas, enquanto que para a obtenção das nanofitas foram utilizados concentração de NaOH de 0,75M, 120°C por 12 horas. Em seguida, as amostras foram lavadas com água destilada, e secas em estufa a 100 °C por cerca de 3 horas. Por fim, as amostras foram tratadas termicamente em forno a vácuo a 550ºC por 15 minutos.

As amostras foram raspadas da superfície do Nb e dispersas em etanol e levadas para ultrassom por 10 minutos. Após a dispersão, elas foram gotejadas sobre as grades de cobre recobertas com filme de carbono. As amostras foram observadas em microscópio eletrônico de transmissão (MET) com voltagem de aceleração de 300 kV no modo microscopia de transmissão por varredura (STEM). Elas foram analisadas por tomografia de elétrons variando o ângulo de inclinação (α) do porta-amostras de 2° em 2°, a fim de observar a morfologia das nanoestruturas, e confirmar a formação de nanofios e nanofitas [4]. As imagens de STEM de alta resolução obtidas foram processadas pela transformada de Fourier (FFT), no *software Digital Micrograph*, a fim de identificar os planos cristalográficos presentes nas facetas

Versão Preliminar

formadas nas superfícies das nanofitas e dos nanofios.

Resultados e discussão

Com a variação do ângulo de inclinação da amostra no interior do MET pela técnica de tomografia de elétrons, foi possível observar a presença de nanofitas (Figura 1(a)-(c)) nas condições de síntese [NaOH]=0,75M, 120°C por 12h, pela grande diferença entre largura e espessura com a mudança do ângulo de inclinação da amostra. Enquanto que nas condições mais brandas ([NaOH]=0,50M, 80°C por 24h) foram observados nanofios aderidos à parte inferior da nanofita (Figura 1(d)-(f)), que não tiveram variação na espessura com relação à largura com a mudança do ângulo de inclinação da amostra.

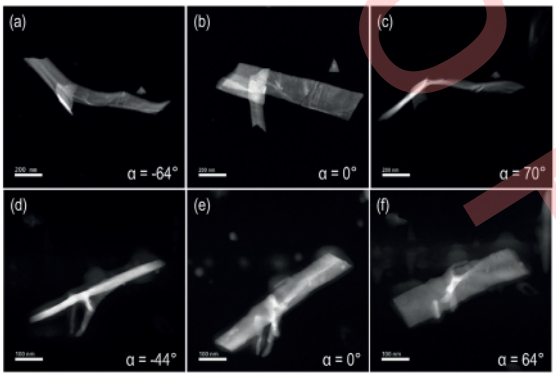


Figura 1 – Imagens de STEM variando o ângulo de inclinação da amostra ([NaOH]=0,75M, 120°C por 12h) em -64° (a), 0° (b) e 70° (c), e da ([NaOH]=0,50M, 80°C por 24h) em -44° (d), 0° (e), 64°(f).

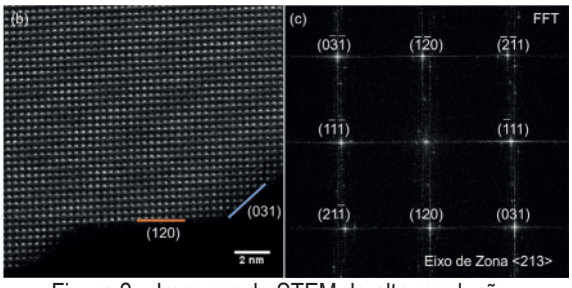


Figura 2 – Imagens de STEM de alta resolução ([NaOH]=0,50M, 80°C por 24h) com a identificação dos planos (120) e (031) (a), FFT da imagem com a identificação do eixo de zona <213> (b).

Pelas imagens de STEM de alta resolução que foram processadas por FFT, foi possível observar o eixo de zona <213> (Figura 2), composto pelos planos (120), (-111), (031) e (21-1). Foi observada presença de facetas na superfície dos nanofios e das nanofitas nos mesmos planos observados no eixo de zona citado contudo, os planos com área maximizada foram os (111) observados ao longo da direção de crescimento (Figura 3).

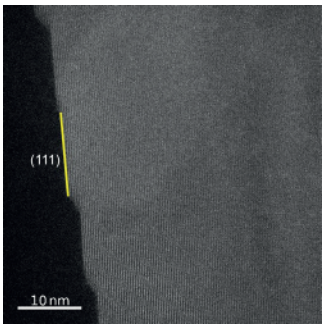


Figura 3 – Imagens de STEM de alta resolução ([NaOH]=0,50M, 80°C por 24h) com a identificação do plano (1-1-1).

Conclusões

Como observado em trabalhos anteriores [4], foi identificada uma mudança na morfologia do niobato de sódio de nanofio para nanofita com a mudança das condições de síntese, via rota hidrotérmica alcalina. Nas amostras analisadas no MET foram observadas a presença de nanofitas nas duas condições de síntese, sendo que nas condições com concentração de base, temperatura e tempo mais elevadas ([NaOH]=0,75M, 120°C por 12h), foram encontradas apenas nanofitas, enquanto que nas condições mais brandas ([NaOH]=0,50M, 80°C por 24h) foram encontrados tanto nanofios quanto nanofitas. Na maioria das amostras foram identificadas a presença de facetas nas superfícies das nanofitas e dos nanofios, com a presença dos planos do eixo de zona <213> na formação dessas facetas. As informações de morfologia e orientação cristalográfica obtidas nesse trabalho são de grande importância para as próximas etapas do estudo das propriedades piezoelétricas desse material.

Agradecimentos

Ao apoio financeiro da CAPES e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), CNPEM, pelo apoio com o uso do equipamento (Titan Cubed Themis – FEI).

Referências

[1] K. Huang, L. Yuan, S. Feng, Inorg. Chem. Front. 2 (2015) 965–981.
[2] Y. Chang, Z. Yang, M. Dong, Z. Liu, Z. Wang, Mater. Res. Bull. 44 (2009) 538–542.
[3] Y. Özeren, E. Mensur-Alkoy, S. Alkoy, Adv. Powder Technol. 25 (2014) 1825–1833.
[4] B.R. Canabarro, P.M. Jardim, Adv. Mater. Sci. Eng. 2018 (2018) 1–9.
[5] C.B. Carter, D.B. Williams, Transmission Electron Microscopy, Springer, 2016.

Versão Preliminar

Versão Preliminar

ANAIS DA 5ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2019

Corrosão

Versão Preliminar

AVALIAÇÃO DA SUSCETIBILIDADE AO TRINCAMENTO POR CORROSÃO SOB TENSÃO EM AÇO API 5CT P 110 EM AMBIENTES CONTENDO H_2S

Matheus P. P. Gonçalves[1*], Kioshy S. de Assis[1], Marcella A. Lage[2], Paulo Henrique S. F. Barreto[3], Oscar Rosa Mattos[5]

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

[1,2,3,4,5]Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a suscetibilidade ao trincamento por corrosão sob tensão de sulfeto (SSC) dos Aços API 5CT P110 e a eficiência dos fluidos de perfuração sujeitos a contaminantes como o sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono. Foram realizados ensaios de tração à baixa taxa de formação, seguindo a metodologia ASTM G129, em diferentes meios: solução de 100g/L NaCl, fluido de perfuração orgânico e aquoso com 1% H_2S + 99% CO_2. Os resultados evidenciaram que há fragilização por hidrogenação no aço submetido ao meio salmoura 100g/L em NaCl e que os fluidos de perfuração neutralizam o sulfeto de hidrogênio.

Palavras-chave: Corrosão por Sulfeto de Hidrogênio, Baixa Taxa de Deformação, Aço API 5CT P110, Fluido de Perfuração.

Introdução

A descoberta do pré-sal trouxe inúmeros desafios, principalmente, no que diz respeito ao investimento nas operações de perfuração de poços de petróleo com profundidades cada vez maiores, colocando seus componentes em ambientes extremos em termos de severidade operacional (esforços mecânicos e corrosão) [1].

O aço API 5CT P110, também denominado de aço de alta resistência mecânica e de baixa liga (ARBL), apresenta excelente resistência mecânica, boa tenacidade a fratura, boa relação resistência /peso e boa solubilidade. É largamente utilizado na perfuração de poços de petróleo, principalmente nas colunas de revestimento, nos quais são submetidos a grandes esforços mecânicos e condições corrosivas severas [2].

O gás sulfídrico (H_2S), que pode ser facilmente encontrado nos campos de produção e exploração de petróleo, tem um comportamento deletério do ponto de vista de corrosão, e é responsável por deteriorar as propriedades mecânicas dos aços acarretando em falhas catastróficas [3].

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo analisar a susceptibilidade ao trincamento por corrosão sob tensão do aço de grau API 5CT P110 em meios corrosivos similares ao encontrado em operação de produção.

Materiais e métodos

O material utilizado, neste trabalho, foi o aço de alta resistência e baixa liga (ARBL), classificado como API 5CT P110. Foram confeccionados, em torno com comando numérico computadorizado, corpos de prova de tração no formato sub-size. Para caracterizar o aço foram realizados dois procedimentos: caracterização microestrutural e ensaio de dureza. A metodologia empregada para avaliar a suscetibilidade à corrosão sob tensão nos aços API 5CT P110 consiste em ensaios de tração à baixa taxa de deformação, normatizado pela norma ASTM G129. Após os ensaios foram realizados fractografia dos corpos de prova no MEV.

Com a intenção de simular as operações de perfuração de poços de petróleo e avaliar a eficiência dos fluidos utilizados em campo, foram realizados testes com dois fluidos diferentes com e sem a presença de sulfeto de hidrogênio.

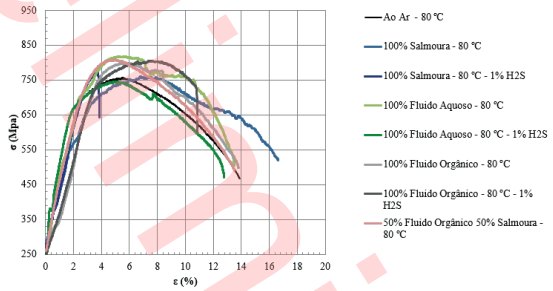


Figura 1 – Gráfico comparativo entre tensão e deformação para diferentes condições ensaiadas.

Resultados e discussão

De acordo com os resultados, resumidos na figura 1, podemos verificar que a condição mais crítica em termos de susceptibilidade ao trincamento por corrosão sob tensão ocorre para configuração de 100% Salmoura a 80 ºC com 1% H_2S. Para esta condição experimental, as amostras não apresentaram redução de área mensurável, ou seja, ocorreu restrição severa do ponto de vista de capacidade de deformação plástica. Para todas as

Versão Preliminar

demais configurações o material apresentou boas características de plasticidade, mostrando que se houve a interação do hidrogênio com o material esta foi significativamente mitigada. Este fato, ressalta a efetividade dos fluidos do ponto de vista de barreira para as reações de adsorção e dessorção na superfície metálica. Com base nas análises fractográfica, figuras 3 e 4, é possível observar que o micromecanismo de falha evoluiu negativamente quando comparamos as amostras submetidas ao teste no ambiente de controle (ao ar) e àquelas onde não há H_2S com as demais condições onde há H_2S. Para as amostras testadas ao ar e sem o H_2S pode-se constatar a predominância do micromecanismo de fratura controlado por deformação (formação de microcavidades, *Dimples*), enquanto que para as amostras testadas em ambientes contendo H_2S houve mudança para um micromecanismo predominantemente controlado por tensão (quase clivagem).

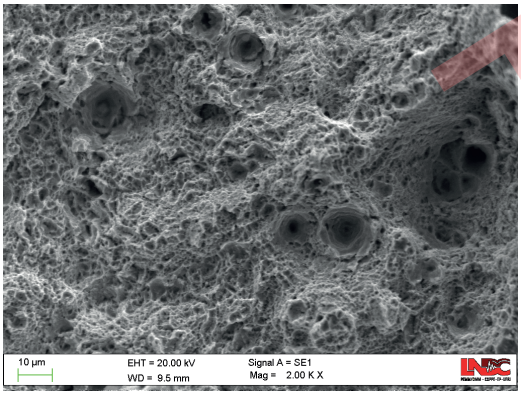


Figura 2 – Fractografia do corpo de prova ensaiado na condição ao ar.

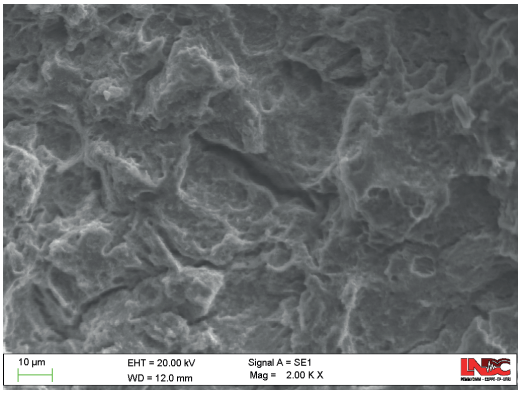


Figura 3 - Fractografia do corpo de prova ensaiado na condição 10% Salmoura em NaCl com 1% H_2S.

Além dessas características do ponto de vista de micromecanismos de fratura, foram também constatadas a presença de trincas secundárias na superfície dos corpos de prova, conforme pode ser observado na figura 4.

Figura 4 - Estereoscópica com aumento de 25X evidenciando presença de trincas secundarias no corpo de prova ensaiado com 50% fluido orgânico e 50% salmoura com H_2S.

Outro aspecto que merece especial atenção, é com relação aos fluidos adicionados aos testes (orgânico e aquoso). Estes apresentaram como principais características físico-química o seu pH (≈ 9) saturado com 1%H_2S/99%CO_2, após o término do ensaio, e sua baixa condutividade (22.7, 0 e 20.4 µs/cm) para os fluidos orgânico, aquoso e 10% NaCl, respectivamente.

Conclusões

O aço API 5CT P110 é um material susceptível a fragilização por hidrogênio proveniente do gás sulfeto de hidrogênio na condição 10% Salmoura em NaCl com 1%H_2S. Os fluidos de perfuração utilizados mostraram-se efetivos na neutralização dos efeitos catastróficos do gás sulfeto de hidrogênio, pois, mesmo com as amostras apresentando mudança no micromecanismo de fratura de microcavidades para quase clivagem, do ponto de vista de susceptibilidade ao trincamento por corrosão sob tensão, os resultados obtidos a partir dos testes de baixa taxa de deformação mostraram que o material apresentou um bom comportamento (tempo para falha similar a condição não deletéria – ao ar (80°C).

Agradecimentos

Ao LNDC e ao CENPES pelo apoio a pesquisa

Referências

[1] Silva, A. O. Mendes. Perfuração e complementação de poços HPHT. UFF/DEP (2016).
[2] Macedo, G. V. Caracterização das propriedades mecânicas e microestruturais e análise das tensões residuais em tubos soldados de aço P110 e N80q. UFF/DEM (2014).
[3] Souza, V. M. Estudo de sequestrantes de H2S para sistemas de produção de óleo e gás. DEEM/UFRJ (2012).

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Processamento de imagem para caracterização da morfologia de fratura em condições de fragilização por hidrogênio para aços da classe API 5L

Mariana Anastácia de Oliveira[1]*, Mariana Folena [1], Samara Silva[1], José Ponciano[1]

*mariana.oliveira@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado da CAPES
[1]Laboratório de corrosão -LABCORR, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

A suscetibilidade à fragilização por hidrogênio (HE) é comumente avaliada por testes de taxa de deformação lenta (BTD) de acordo com a norma ASTM G129, a fim de contribuir para a compreensão do mecanismo de fragilização de materiais. A análise fractográfica é realizada após o ensaio como um recurso complementar para uma melhor interpretação do comportamento do material quando avaliado ao ar e em solução. No entanto, sua interpretação é meramente qualitativa, uma vez que a pluralidade de objetos dificulta a obtenção de análises quantitativas satisfatórias. Neste trabalho é proposto um método apoiado por técnicas de processamento de imagens obtidas após ensaio de tração BTD de aços API 5L X65 e X80, buscando definir parâmetros quantitativos que possam ser correlacionados com os parâmetros propostos em normas para avaliação de HE, como índices de redução de área – RRA.

Palavras-chave: Fragilização por hidrogênio, processamento de imagens, fractografia.

Introdução

A fractografia é uma técnica amplamente utilizada em análises de falhas, contribuindo para a determinação das causas raiz de diferentes modos de falha. Fornece também evidências para entender mecanismos básicos de fratura e elementos que poderiam contribuir para a falha do material metálico em condição de carregamento [1]. Essas analises são de grande importância também na realização de pesquisas fundamentais no campo da ciência dos materiais. Nesse contexto, no estudo da fractografia de corpos de prova ensaiados sob tração BTD, a redução da quantidade de *dimples* na superfície de fratura principal é indicativa de níveis mais altos de absorção de hidrogênio e, portanto, fragilização, uma vez que a perda de ductilidade dificulta a nucleação e crescimento dos *dimples* via micromecanismos envolvendo deformação plástica [2-3]. Neste trabalho utilizou-se técnicas de processamento de imagens para determinar uma relação semiquantitativa entre o nível de fragilização por hidrogênio e parâmetros determináveis com base em uma análise quantitativa de imagens fractograficas, obtidas após a realização de ensaios de tração BTD.

Materiais e métodos

Foram realizados ensaios de tração BTD sob uma taxa de deformação de 2,44 x 10^{-6} s^{-1}, em aços API 5L X65 e X80. Ensaios foram realizados ao ar e em solução NaCl 3,5% saturada com CO_2 e em solução de tiossulfato de sódio 10^{-2}mol/L. Todos os ensaios foram realizados em temperatura de 22°C. As amostras de tração foram usinadas de acordo com o padrão ASTM A370 com comprimento útil de 25,4 mm e diâmetro de 3,8 mm (± 0,1). A suscetibilidade à fragilização por hidrogênio foi definida pela relação de redução de área (RRA), calculada de acordo com a norma ASTM G129. Após cada ensaio, o diâmetro da amostra fraturada foi medido por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinar os valores da área final. O método de processamento de imagem apresentado neste trabalho foi desenvolvido para se obter o percentual em área com *dimples* nas diferentes regiões da amostra (borda e centro). Para processamento e quantificação das imagens, utilizou-se o software freeware I*mageJ.* Inicialmente definiu-se quais tons de cinza representam um *dimple*. Detalhes em maior profundidade, como *dimples*, têm uma tonalidade mais próxima de 0, em uma escala de cinza com 8 bits (0-255). Assim foi possível diferenciar *dimples* das outras formas mais rasas como se pode observar na Figura 1.

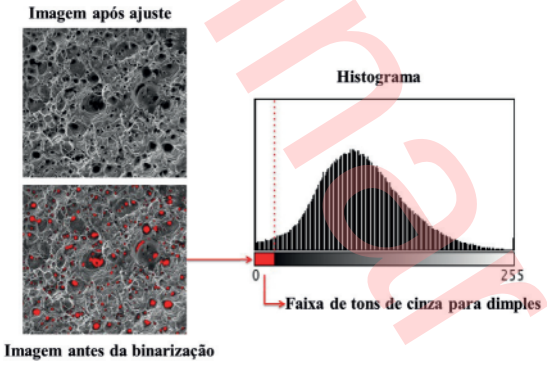


Figura 1 – Faixa de tons de cinza para *dimples*

A Figura 2 mostra um fluxograma do processamento da imagem adotado neste trabalho. A imagem limiarizada deve ser sobreposta a imagem inicial de forma a garantir a qualidade do processamento. O comando *Analyze particles* deve ser aplicado para qualificar e quantificar as partículas *(dimples)*.

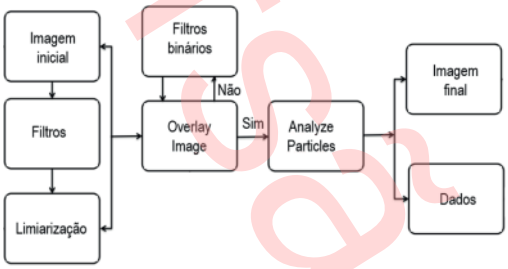


Figura 2 – Fluxograma do procedimento de processamento de superfície de fratura.

Após o processamento, o número de *dimples* deve ser normalizado pela área total da imagem, para quantificar os parâmetros propostos. Então, o número normalizado de *dimples* e sua porcentagem de área das amostras testadas em solução deve ser dividido pelos mesmos valores obtidos para as amostras testadas ao ar, criando-se um índice - Ip.

Resultados e discussão

Aplicando a metodologia de processamento de imagem desenvolvida, pode-se gerar imagens correspondentes apenas aos *dimples* de observações realizadas na borda e no centro, como exemplo apresentados nas Figuras 3 e 4.

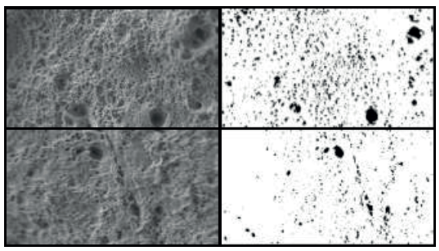


Figura 3 – Processamento de imagem de aço API 5L X80 ao ar. Centro (superior) - Borda (inferior).

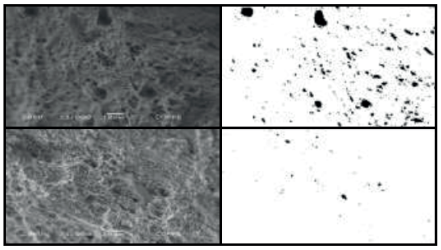


Figura 4 – Processamento de imagem de aço API 5L X80 em solução de tiossulfato. Centro (superior) - Borda (inferior).

A Tabela 1 apresenta os valores de RRA e do índice Ip, em percentagem de área correspondente a *dimples.*

Tabela 1 – RRA e índice em percentagem de área

Aço		API 5L X65	API 5L X80
RRA		0,87	0,27
Índice Ip	Borda	0,22	0,14
	Centro	0,54	0,30

Pelos dois índices propostos verificou-se que o aço API X80 na solução de tiossulfato apresentou maior perda de ductilidade e maior HE como visto na Tabela 1. Esta redução da área com *dimples* é devida à perda de ductilidade do material. Ao ter a sua ductilidade reduzida, o modo de fratura muda para uma mistura de *dimples* e quase-clivagem resultando no aparecimento de facetas frágeis em áreas originalmente ocupadas pelos *dimples*.

Conclusões

Ao comparar testes realizados em solução e ao ar, observou-se uma menor quantidade de *dimples* nas amostras ensaiadas em solução. Isso indica a perda de ductilidade devida à fragilização pelo hidrogênio. Nos dois aços API 5L, observou-se que o índice percentual de área – Ip - é menor na borda das amostras do que no centro. Isso foi atribuído à maior penetração de hidrogênio na área mais próxima à superfície. O resultado obtido com a técnica de processamento e análise de imagens,- tendo como base quantificar parâmetro a partir do número e tamanho de *dimples* – levou a valores coerentes com o parâmetro RRA proposto em norma para avaliar a suscetibilidade a fragilização pelo hidrogênio de aços.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro da CAPES. Agradecemos também Jonas da Silva Sá pelo suporte.

Referências

[1] MERSON, E., DANILOV, V., MERSON, D., & VINOGRADOV, A. (2017). Confocal laser scanning microscopy. Engineering Fracture Mechanics, v.183, pp. 147-158.

[2] BEACHEM, C. D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen"embrittlement"). Metallurgical and Materials Transactions B, v. 3, n. 2, p. 441-455, 1972.

[3] VERNETT, R. M. & . ANSEL G. S. The effect of high-pressure hydrogen upon tensile properties and fracture behavior of 304L stainless steel. Transaction of the American Society for Metals, v. 60, n. 2, p. 242-251, 1967.

Impressão Premium

Construção Naval: Aspectos da Soldagem na Presença de Shop Primer

Alexandre Alves Marinho[1]*, Douglas da Silva Fortunato[1]**, Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos[1], Kioshy Santos de Assis[1]

*alexandre.a.marinho@lndc.metalmat.ufrj.br, bolsista de mestrado do CNPq
**douglasfortunato@poli.ufrj.br, bolsista de iniciação científica do PIBIC UFRJ
[1]Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, POLI e PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
O aço utilizado na construção naval precisa ser protegido da corrosão através do uso de revestimentos. Os *"weldable shop primers"* (WSPs) são revestimentos primários, que devem ser compatíveis com operações a quente (corte e solda), além de não prejudicarem a pintura final. O mercado é atualmente dominado por WSPs ricos em zinco (Zn). Entretanto, apesar da excelente proteção anticorrosiva oferecida, há efeitos colaterais. O principal é a incidência de porosidade nas soldas devido à vaporização do Zn. Este trabalho busca formulações alternativas, visando minimizar este problema, mas sem prejudicar o desempenho anticorrosivo. A proposta inclui formulações com substituição parcial de Zn por alumínio ou grafeno. São analisados tanto a qualidade da solda quanto o desempenho do revestimento.
Palavras-chave: zinco, soldagem, construção naval, shop primer, grafeno.

Introdução

A temperatura de ebulição do Zn é 906 ºC, enquanto a maioria dos aços começa a fundir apenas acima dos 1300 ºC. Durante a soldagem, ocorre formação de vapor de Zn, que pode ficar aprisionado na poça de fusão se a solidificação for muito rápida [1]. Alumínio e grafeno não entram em ebulição na faixa de temperatura atingida durante a soldagem do aço por arco elétrico. Esta é uma propriedade básica para um potencial substituinte do Zn.

O Zn, além de sua característica anticorrosiva (proteção catódica), facilita o contato elétrico para a soldagem sem necessidade de retirada do WSP. O alumínio, devido à sua estrutura lamelar, contribuiria para melhorar a propriedade de barreira, compensando a perda de proteção catódica devido à diminuição do teor de Zn. O grafeno também tem estrutura lamelar, além de ser bom condutor.

É importante quantificar a distribuição de porosidade ao longo do cordão de solda, bem como descrever aspectos geométricos relevantes, como a regularidade do cordão.

O calor gerado durante a soldagem se difunde pela chapa, podendo afetar negativamente o desempenho anticorrosivo do revestimento. Os resíduos (respingos) gerados durante a soldagem, e que se depositam na superfície revestida, também podem causar efeitos negativos. Portanto, este aspecto também é considerado nas análises.

Materiais e métodos

Dois processos de uso comum na indústria naval foram escolhidos para conduzir o estudo: soldagem a arco com proteção gasosa (GMAW) e soldagem a arco com eletrodo revestido (SMAW).

A incidência de porosidade na soldagem com presença de WSP é influenciada pelos processos e parâmetros de soldagem utilizados [1]. Portanto, foram realizados testes preliminares para definir parâmetros apropriados, de forma que a ocorrência de porosidade estivesse garantida num revestimento comercial. O metal base é aço tipo ASTM A516 e a geometria dos corpos de prova é baseada na norma ISO 17652-2, com solda do tipo filete em junta tipo "T", na posição horizontal (ver Figura 1). A junta em "T", além de ser comum na construção naval [2], é propícia à formação de porosidade [3], o que facilita a diferenciação dos resultados.

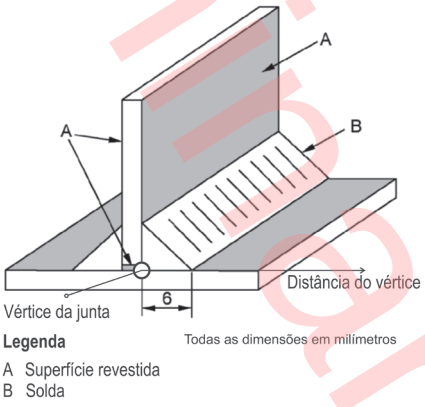


Figura 1 – Junta e posicionamento para soldagem.

Versão Preliminar

A preparação das chapas para pintura consiste na seguinte sequência: remoção de detritos grosseiros, desengraxe com xileno, jateamento ao metal quase branco (segundo norma ISO 8501-1, grau Sa $2^{1/2}$).
As soldas são avaliadas segundo caracterização visual, razão de aspecto e radiografia de topo.
O desempenho anticorrosivo dos revestimentos é avaliado através do ensaio de exposição à névoa salina, segundo norma ASTM B117-16, e também através de ensaios eletroquímicos.
A formulação de referência é a de um produto comercial de tipo bem estabelecido no mercado: WSP de etil silicato de Zn de dois componentes (denominado "I"). A Tabela 1 apresenta as variações na composição das demais formulações, com base na formulação de referência.

Tabela 1 – Variações nas formulações dos revestimentos (em % da massa original).

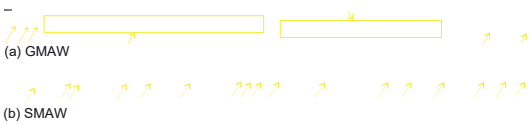
Formulação	Zn	Al	Sílica[1]	Grafeno[2]
I (ref.)	-	-	-	-
IA	-10%	+10%	-	-
ZQG	-10%	-	+10%	+1%
ZG	-	-	-	+1%

*[1]quartzo; *[2] pasta contendo grafeno

A distribuição de temperaturas nos corpos de prova durante a soldagem é baseada em simulação computacional (*software* utilizado: Ansys Student 19.0). Os dados, após validação com termopares, serão usados para interpretação do desempenho anticorrosivo dos WSPs.

Resultados e discussão

Foi finalizada a fase preliminar de determinação de parâmetros de soldagem. Foram utilizados corpos de prova de dimensões reduzidas, revestidos com Z (referência). Foram testados os dois processos de soldagem, GMAW e SMAW, respectivamente com velocidades de soldagem v1 = 430,9 mm/min e v2 = 147,3 mm/min. Como pode ser observado na Figura 2, em ambos os casos, as condições estabelecidas foram suficientes para formar poros no cordão de solda.


(a) GMAW

(b) SMAW

Figura 2 – Trechos de radiografias dos cordões de solda dos corpos de prova preliminares. Setas indicam poros e agrupamentos de poros.

A simulação térmica preliminar indicou que a região de maior gradiente de temperatura ocorre numa distância de até 30 mm do vértice da junta, sendo, portanto, nesta região que foram concentrados os termopares usados para validar a simulação (ver Figura 3).

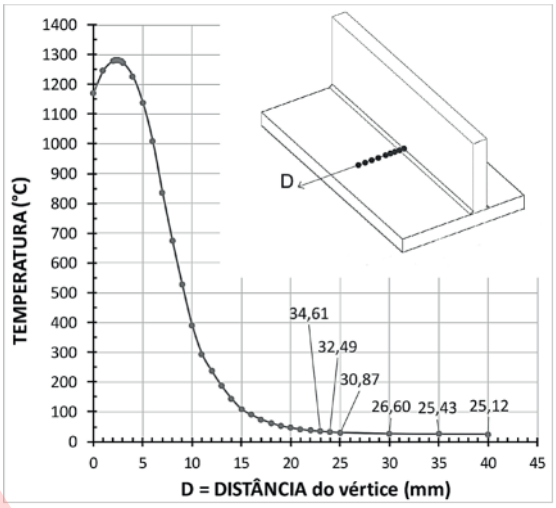


Figura 3 –Temperatura simulada x Distância do vértice da junta, ao longo da transversal central, t=34,125 s.

Conclusões

A fase preliminar de ajuste de parâmetros foi concluída com sucesso, confirmando as expectativas em relação à ocorrência de poros com a geometria de corpo de prova escolhida, e também que as velocidades aplicadas são suficientes para gerar níveis de porosidade detectáveis e diferenciáveis nas fases seguintes.
O posicionamento dos termopares na região de maior gradiente térmico melhora a resolução de dados, permitindo a evidenciação da relação entre temperatura da operação a quente e desempenho do revestimento.
Estes resultados preliminares garantem condições experimentais para avaliação dos efeitos da diminuição do teor de Zn nos WSPs frente à adição de alumínio ou grafeno.

Agradecimentos

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

Referências

[1] M.R.U. Ahsan et al, Science and Technology of Welding and Joining 21 (2016) 209.
[2] Y. Yokota et al, Welding in the World 56 (2012) 1.
[3] Y. Yuan, K. Yamazaki, R. Suzuki, Welding in the World 60 (2016) 515.

Versão Preliminar

Mecanismo de trincamento em aço API 5L X65 em um ambiente saturado por CO_2

Samara Cruz da Silva[1]*, José Antônio da Cunha Ponciano Gomes[1], Anne Neville[2]

*mara@metalmat.ufrj.br, bolsista de Doutorado do CNPq, bolsista Coppetec
[1]Laboratório de Corrosão - Labcorr, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ
[2]Institute ofFunctionalSurfaces,SchoolofMechanicalEngineering, Universityof Leeds, LS2 9JT, Leeds, United Kingdom

Resumo
A fragilização pelo hidrogênio é um problema conhecido pela a indústria de petróleo e gás, mas seus efeitos deletérios não são comumente considerados em ambientes contendo predominantemente CO_2. Entretanto, a natureza ácida e as elevadas taxas de corrosão observadas, justificam a avaliação da susceptibilidade ao trincamento do aço carbono neste meio. O foco deste trabalho é entender a influência de diferentes superfícies no mecanismo de trincamento do aço API 5L X65 em ambiente saturado por CO_2. Testes de permeação de hidrogênio (PH) e de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) foram realizados no potencial de circuito aberto (OCP), em amostras polidas ou com superfícies ricas em carbeto de ferro (Fe_3C) ou carbonato de ferro ($FeCO_3$). Os resultados mostraram que a superfície de aço corroída em ambiente de CO_2 aumenta a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio (FPH), logo, a susceptibilidade à permeação pelo hidrogênio deve ser considerada.
Palavras-chave: Fragilização pelo hidrogênio, produtos de corrosão, ensaios de tração BTD, permeação de hidrogênio.

Introdução

Dutos de aço carbono desempenham um papel importante na extração e transporte de petróleo e gás. Sob condições operacionais específicas, há o risco de FPH do aço. O ambiente de CO_2 conhecido por elevar as taxas de corrosão, também pode contribuir para o processo de absorção de hidrogênio, aumentando a intensidade da reação catódica [1,2]. Além da formação de diferentes produtos de corrosão na superfície do aço, como Fe_3C, que afeta o mecanismo de corrosão por interações galvânicas ou acidificação interna [3,4], ou a formação de $FeCO_3$ que é capaz de atenuar o processo de corrosão [5,6].

O objetivo deste trabalho é investigar a influência de produtos de corrosão na FPH do aço X65 em ambiente de CO_2 através de testes de PH em superfície polida, que foram comparados a resultados de superfícies ricas em Fe_3C e $FeCO_3$. Testes de tração BTD foram realizados para avaliar o efeito do hidrogênio no comportamento mecânico do aço. Estes testes foram realizados ao ar, a fim de obter uma linha de base e em solução, usando os dados de PH como referência para ajustar o procedimento de carregamento das diferentes amostras testadas sob tração.

Materiais e métodos

O aço estudado foi de classificação API 5L X65, de microestrutura ferrítica-perlítica. O estudo foi dividido em três estágios: i) geração/crescimento de filmes na superfície; ii) testes de PH; e iii) ensaios de tração BTD, no potencial de circuito aberto.

Os testes de PH foram realizados na célula de Devanathan-Stachurski. O compartimento direito da célula, onde ocorre a oxidação do hidrogênio atômico, continha solução 1M NaOH. E no esquerdo, ocorre a geração de hidrogênio, continha solução 3,5% NaCl saturada de CO_2.

Os testes de tração BTD foram realizados ao ar e em ambiente de CO_2. As condições de carregamento nos testes foram definidas de acordo com as curvas de PH de cada amostra, onde a condição 1 corresponde ao tempo t_0=0, e implica que o carregamento inicia quando se inicia a difusão de hidrogênio. A condição 2 corresponde a t=t_{ee}, tempo necessário para a difusão alcançar o estado estacionário, ou seja, após a saturação de hidrogênio na amostra. Os testes em solução foram realizados em cada condição de superfície, nas duas condições de carregamento mencionadas previamente. As condições do teste de tração BTD foram: ao ar e em solução, com superfície polida (A1 e A2); Fe_3C (B1 e B2); e $FeCO_3$ (C1 e C2).

Resultados e discussão

As Figuras 1(a) e 1(b) mostram a morfologia das superfícies de Fe_3C e $FeCO_3$ obtidas após os experimentos de pré-corrosão.

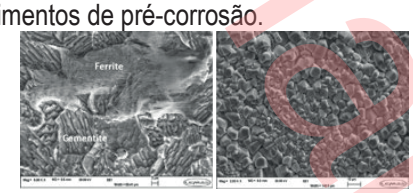


Figura 1 – Imagem de MEV das superfícies enriquecidas de: (a) Fe_3C. Mag.: 6kx e (b) $FeCO_3$ Mag.: 2kx [7].

Versão Preliminar

O início das curvas de PH corresponde a mudança da corrente no momento em que o lado catódico é preenchido com solução saturada de CO_2. O efeito dos diferentes filmes na PH é ilustrado na Figura 2.

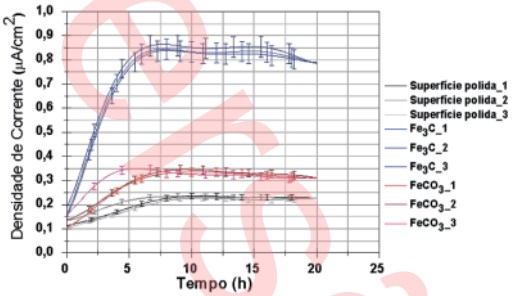


Figura 2 – Curvas de permeação de hidrogênio realizadas nas amostras de aço X65 em solução salina saturada com CO_2. Superfície polida, rica em Fe_3C e com filme de $FeCO_3$ [7].

As curvas mostram a permeação no aço X65 nas condições de superfície estudadas, alcançando um valor de corrente no estado estacionário maior na superfície rica em Fe_3C, pois acentua a reação catódica na região limite de difusão. Além disso, a camada de filme $FeCO_3$ não atua como uma barreira para a PH em relação a superfície polida, apesar da sua capacidade de atenuar as reações catódicas no sistema de CO_2.

As curvas de tensão vs. tempo e os parâmetros de razão de redução em área (RRA) e razão de tempo de ruptura (RTR) dos testes BTD são mostrados na Figura 3 e Tabela 1.

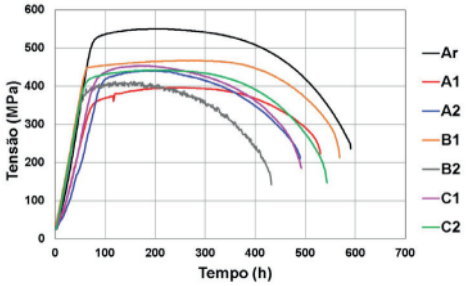


Figura 3 – Curvas tensão vs. tempo do aço X65 em ambiente saturado de CO_2[10] sob uma taxa de deformação de $4{,}7x10^{-6}s^{-1}$ [7].

No teste ao ar a amostra teve uma redução em área de 87,08% e tempo de ruptura de 9,68 horas. E todas as outras condições de superfície apresentaram perda de ductilidade em relação ao teste ao ar, assim como apresentaram redução no limite elástico. Isso foi confirmado tanto pelas curvas de tensão versus tempo, quanto pelos parâmetros obtidos nos experimentos. No entanto, os resultados mostraram menor perda de ductilidade em ambiente saturado com CO_2, que em ambientes contendo H_2S, como observado por Bueno et al. [8], sugerindo um efeito do hidrogênio menos severo no aço em ambiente de CO_2.

Tabela 1: Razão de redução em área (RRA) e razão de tempo de ruptura (RTR) do aço API 5L X65 [7].

	Superfície Polida		Fe_3C		$FeCO_3$	
	A1	A2	B1	B2	C1	C2
RRA	0,909	0,873	0,803	0,757	0,864	0,720
RTR	0,84	0,80	0,99	0,80	0,85	0,95

A Figura 4 exibe diferentes superfícies de fratura, mostrando mecanismo de fratura dúctil no teste ao realizado ao ar e superfícies com características de perda de ductilidade, devido a menor estricção, correspondente as condições mais severas observadas para o material testado em solução, condições B2 e C2.

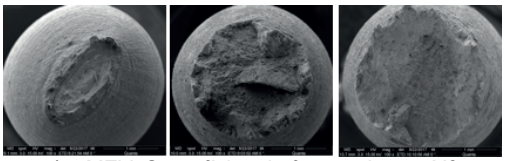


Figura 4 – MEV: Superfícies de fratura do aço X65 após o teste ao ar e em solução, nas condições que apresentaram comportamento mais severo, B2 e C2.

Conclusões

Concluiu-se que aço API 5L X65 é susceptível a FPH em ambiente de CO_2. A superfície rica em Fe_3C aumenta a permeação de hidrogênio no aço, assim como o filme de $FeCO_3$ não atua como uma barreira para a difusão de hidrogênio através do metal. As curvas de tensão vs. tempo mostraram perda de ductilidade e redução do limite elástico do aço em ambiente de CO_2, assim como os parâmetros de RRA e RTR. E as imagens de MEV mostraram que o ambiente de CO_2, promove a fragilização do aço, especialmente nas superfícies de Fe_3C e $FeCO_3$, nas condições B2 e C2.

Agradecimentos

A todos os integrantes do Labcorr, à Universidade de Leeds, ao CNPq e ao Grupo Shell/BG.

Referências

[1] J.L. Crolet et al.NACE Corrosion. Paper 127, 2000.
[2] C. Waard et al.Corrosion 31(5), 1975, 177-181.
[3] J.L. Crolet et al. Corrosion 54(3),1998, 194-203.
[4] F.Pessu et al. Corrosion 71(12), 2015, 1452-1466.
[5] R. Barker et al. Int. Mater. Ver. 62(1), 2017, 1-31.
[6] Y. Hua et al. J. Supercrit. Fluids 98, 2015, 183-193.
[7] S.C. Silva et al. Eng. Fail. Anal. 99, 2019, 273-291.
[8] A.H.S. Bueno, et al. Mater. Sc. Eng. A, 297, 2014, 117-121.

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Trincamento induzido pelo hidrogênio de arames de tração em meio contendo H_2S

Jonas da Silva de Sá[1]*, Emanuel Seixas Nascimento Filho[1], José Antônio da Cunha Ponciano Gomes[1]

*jssa@metalmat.ufrj.br, doutorado.
[1]Laboratório de Corrosão, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
Ensaios de trincamento induzido pelo hidrogênio foram realizados em arames de armadura de tração de *riser* flexível em meio contendo H_2S com o intuito de avaliar a resistência ao trincamento. Os testes foram realizados em solução de água do mar sintética borbulhada com uma mistura gasosa de 1%H_2S/N_2. Os corpos de prova foram retirados após 2, 4, 7 e 14 dias de exposição para avaliar a nucleação e crescimento das trincas. Após o ensaio cada corpo de prova foi seccionado e a seção transversal foi analisada quanto a presença e dimensão de trincas. Os índices de susceptibilidade ao trincamento foram calculados de acordo com a norma NACE TM0284. Foi observada uma relação entre a dureza do arame de tração e a suscetibilidade de HIC
Palavras-chave: hidrogênio, *riser* flexível, armadura de tração.

Introdução

Os *risers* flexíveis possuem diversas camadas, cada uma com uma funcionalidade distinta. A camada de armadura de tração, como o nome indica, é responsável por suportar o carregamento axial e o peso da estrutura. Ela é composta de arames metálicos enrolados entre duas camadas poliméricas (espaço anular) que a isolam dos fluidos de produção. No entanto, danos na capa externa podem expor essas camadas à água do mar, além disso, os gases contidos no fluido de produção podem atingir o espaço anular devido a permeabilidade através da camada polimérica, expondo as camadas de aço a ambientes corrosivos que podem conter H_2S. Dependendo das propriedades mecânicas e da microestrutura do aço, a absorção de hidrogênio gerada pela corrosão em um ambiente contendo H_2S pode levar a falha dessas camadas. [1,2,3]

O trincamendo induzido pelo hidrogênio (do inglês: "*hydrogen induced cracking - HIC*") é um termo genérico para a falha de um material devido ao efeito do hidrogênio. Ele caracteriza-se por uma ruptura frágil tipicamente orientada, paralela à direção de laminação da chapa e está associada a inclusões e bandas de segregação; essas trincas podem aparecer na ausência de tensão e se propagam na forma de linhas ou degraus [4]. Mohtadi-Bonab et al.[5] também encontraram forte relação, da dureza dos aços API 5L X60 e X70 com a susceptibilidade ao HIC.

Esse trabalho tem como objetivo avaliar a susceptibilidade ao trincamento induzido pelo hidrogênio de um arame de tração de aço. Portanto foi realizado o ensaio de HIC em um meio de água do mar sintética com 0.01bar H_2S. Os ensaios foram realizados com diferentes durações com o objetivo de avaliar o crescimento das trincas.

Materiais e métodos

O material utilizado nesse trabalho foi um arame de tração de aço, com composição química: 0.68%C, 0.78%Mn, 0.25%Si, 0.011%S, 0.015%P, 0.02%Cr e Fe em balanço.

Os ensaios de HIC foram realizados baseados na norma NACE TM0284. Foram realizados a temperatura e pressão ambientes, em uma solução de água do mar sintética (ASTM D1141). A solução foi desaerada por 1h/L através do borbulhamento de nitrogênio. Em seguida a solução foi borbulhada com uma mistura gasosa de 1% H_2S com nitrogênio em balanço por 1h/L antes da imersão dos corpos de prova. Essa mesma mistura gasosa foi borbulhada continuamente durante todo o ensaio. O pH da solução foi controlado para se manter em 5.6 pela adição de ácido acético antes e durante o ensaio.

Um total de 12 CPs (corpos de prova) foram postos em imersão, e 3 CPs foram removidos da célula de ensaio e analisados após cada intervalo de tempo (2, 4, 7 e 14 dias). Cada corpo de prova foi seccionado em 3 regiões distintas e as trincas observadas nas seções transversais foram medidas de modo a calcular o índice de susceptibilidade ao trincamento de acordo com as Equações 1, 2 e 3:

$$CLR = \frac{\sum a}{W} \times 100\%, \quad \text{Eq. 1}$$

$$CTR = \frac{\sum b}{T} \times 100\% \quad \text{Eq. 2}$$

$$CSR = \frac{\sum (a \times b)}{W \times T} \times 100\%, \quad \text{Eq. 3}$$

onde: *W* = largura do CP, *T* = espessura do CP, a = projeção da trinca na largura do CP e b = projeção da trinca na espessura do CP.

Resultados e discussão

A distribuição de microdureza Vickers ao longo da seção transversal foi obtida ao se realizar diversas medidas com um espaçamento de 0.5mm entre cada uma, e pode ser vista na Figura 1. Ela mostra uma região de dureza muito elevada na região central do arame, atingindo valores de até 429HV. Essa dureza excessiva pode estar associada ao processo de conformação ao qual o arame foi submetido para sua confecção.

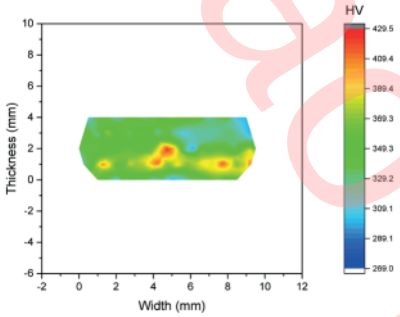


Figura 1 – Perfil de microdureza Vickers da seção transversal do arame de tração.

Após seccionar os corpos de prova, a seção transversal foi lixada e polida visando observar a presença de trincas internas. A Figura 2 mostra a variação ao longo do tempo dos índices de susceptibilidade ao trincamento. O critério de aceitação para operação em meios ácidos é que os índices CSR, CLR e CTR se mantenham abaixo de 2%, 15% e 5% (NACE MR0175) respectivamente após 4 dias de ensaio. As trincas somente começaram a ser observadas após 4 dias de imersão, porém com dimensões reduzidas, de modo que os índices calculados se mantiveram dentro dos critérios de aceitação. Entretanto, os tamanhos das trincas continuaram crescendo para tempos de imersão mais longos, e, após 7 dias de imersão, todos os índices haviam excedido os critérios de aceitação.

Uma das imagens obtidas mediante microscopia ótica pode ser vista na Figura 3, e o detalhe, em aumento maior, na Figura 4. Após uma inspeção mais minuciosa usando microscopia óptica, notou-se que a trinca observada macroscopicamente começou como um grupo de pequenas trincas que ao longo do tempo cresceram e se conectaram. Além disso, as trincas iniciaram na mesma região e eram quase paralelas entre si, demonstrando que se originaram do mesmo mecanismo.

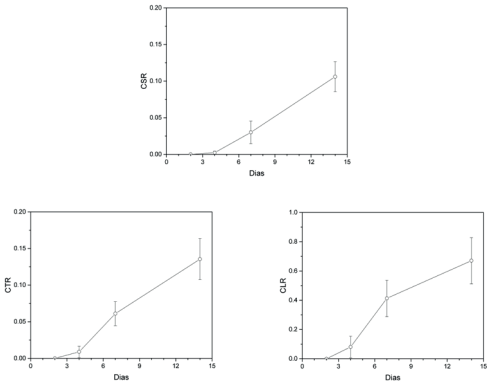


Figura 2 – Variação dos índices CSR, CTR e CLR com o tempo de ensaio.

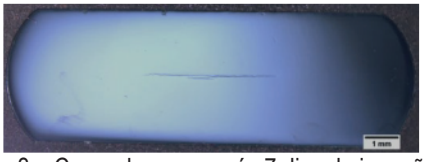


Figura 3 – Corpo de prova após 7 dias de imersão em solução contendo H_2S.

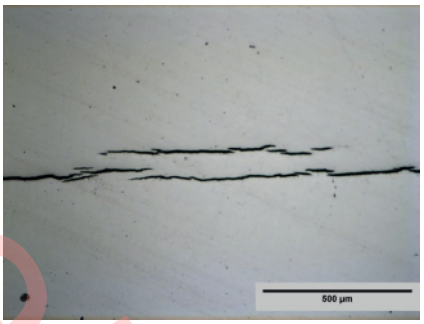


Figura 4 – Detalhe da trinca em microscópio óptico.

Conclusões

Foi observada uma relação entre a dureza do arame de tração e a suscetibilidade de HIC, em que, regiões de maior dureza apresentaram maior tendência ao início do trincamento induzido pelo hidrogênio.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer o apoio financeiro da CAPES.

Referências

[1] C. Taravel-Condat, N.Desamais, Int. Con. on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, 2006.
[2] A. Dugstad, L. Børvik, S. Palencsar, P. A. Eikrem, CORROSION 2015, 2015.
[3] N. Desamais, C. Taravel-Condat, Offshore Technology Conference, 2009.
[4] V. S. Sastri, E. Ghali, M. Elboujdaini. Corrosion prevention and protection practical solutions; 2007.
[5] M. A. Mohtadi-Bonab, J. A. Szpunar, S. S. Razavi-Tousi, Engineering Failure Analysis, 2013.

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Influência de montmorilonitas sobre o desempenho de revestimentos em meio ácido

Lívia Magalhães Jou[1]*, Isabel C.P. Margarit-Mattos[1]

*liviamjou@gmail.com, bolsista de mestrado da CAPES
[1]Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Montmorilonitas (MMTs) quando adicionadas a revestimentos epóxi pigmentados com óxido de ferro micáceo podem atuar de maneira a inibir a corrosão de aço carbono, em meio neutro de solução aquosa de NaCl. Ensaios de titulação ácida de suspensões aquosas com as MMTs e de permeabilidade ao H^+ de filmes livres dos revestimentos mostram que elas também podem atuar na regulação do pH. O presente trabalho tem o intuito de investigar o desempenho de diferentes MMTs em revestimentos epóxi na proteção anticorrosiva do aço carbono em meio ácido de HCl pH=3. As cinéticas de envelhecimento dos revestimentos de chapas de aço pintadas foram caracterizadas por impedância eletroquímica no decorrer de ensaio de imersão. Ensaios gravimétricos complementares de perda de massa estão em andamento para auxiliar na interpretação dos resultados.

Palavras-chave: revestimento, montmorilonita, inibidor, corrosão, aço.

Introdução

Dentre as diversas formas de se proteger estruturas metálicas contra a corrosão estão os revestimentos orgânicos como as tintas. A proteção se dá principalmente por barreira física que "separa" o metal do meio corrosivo, além da possibilidade de estarem presentes pigmentos inibidores que fornecem proteção adicional ao mesmo [1].

Inúmeros estudos têm sido realizados utilizando como pigmento montmorilonitas (MMT), silicatos lamelares presentes nas argilas conhecidas como bentonitas, que podem melhorar a propriedade de barreira do revestimento. Isto normalmente é facilitado submetendo as MMTs a tratamentos que promovam uma maior afinidade ao meio orgânico (organofilização) [2].

Embora a literatura enfatize as melhorias das propriedades de barreira desses revestimentos que contêm MMTs, estudos recentes realizados no LNDC (Lab. de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, COPPE) mostraram que diferentes tipos de MMTs, sejam elas tratadas ou não, desempenham também um papel ativo importante na inibição à corrosão. Um outro resultado importante foi a identificação de efeito tampão para uma MMT hidrofílica e uma organofilizada [3].

A presente dissertação de mestrado visa dar continuidade a esse trabalho investigando o efeito da adição de MMTs sobre o desempenho anticorrosivo de revestimentos epoxi pigmentados com óxido de ferro micáceo em meio ácido.

Materiais e métodos

Diferentes MMTs foram adicionadas nas concentrações de 1% e 5% em peso a revestimento epóxi pigmentado com óxido de ferro micáceo (Mio). Dentre elas estão uma MMT organofilizada (MMT-Se), uma MMT hidrofílica purificada (MMT-S) e uma bentonita nacional que contém MMT cálcica (BCaN). Revestimento sem argila, ou seja, somente com Mio, foi utilizado como referência. Amostras de aço carbono pintadas foram submetidas a ensaios de imersão em solução HCl 10^{-3} M por 11 meses. A cinética de envelhecimento dos revestimentos foi caracterizada com impedância eletroquímica (EIE) ao longo do tempo de ensaio através da variação dos valores das resistências e capacitâncias obtidas dos diagramas. Ensaio complementar de medidas de aderência foi realizado pelo método *Pull-Off*, segundo norma ASTM D 4541-17 [4].

Resultados e discussão

A variação das resistências dos diferentes revestimentos, Mio e com 5% de cada MMT está apresentada na Figura 1. Sendo "S" o revestimento com MMT-S, "Ca", com BCaN e "Se", com a MMT-Se. De um modo geral, as resistências se mantêm superiores a 10^7 $\Omega.cm^2$, o que é característico de revestimentos com boas propriedades de barreira.

Na verdade, o revestimento referência (Mio) é reconhecidamente de alto desempenho e o responsável pelo elevado valor das resistências. Contudo, a adição de MMTs revelou pequenas diferenças de comportamento, a saber: o revestimento com MMT-S hidrofílica (S 5%) foi o que apresentou tendência aos menores valores de

resistência (Figura 1) e maiores capacitâncias (Figura 2).

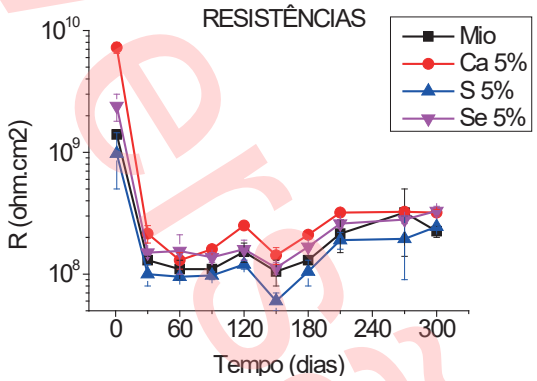


Figura 1 - Variação da resistência em HCl, 10^{-3} M.

O revestimento com bentonita cálcica (Ca 5%) apresentou tendência aos maiores valores de resistências e menores capacitâncias praticamente durante todo período de ensaio. O revestimento com MMT organofilizada (Se 5%) apresentou comportamento intermediário, assim como, o Mio. Esse comportamento é idêntico ao que foi verificado em meio neutro de NaCl 3,5%. Portanto, até esta etapa do trabalho não foi detectada nenhuma influência das MMTs na cinética de envelhecimento dos revestimentos em meio ácido. Os ensaios de caracterização do grau de corrosão do substrato ainda estão em andamento. É possível que o efeito tampão de MMT-S e MMT-Se tenham influência nesse aspecto.

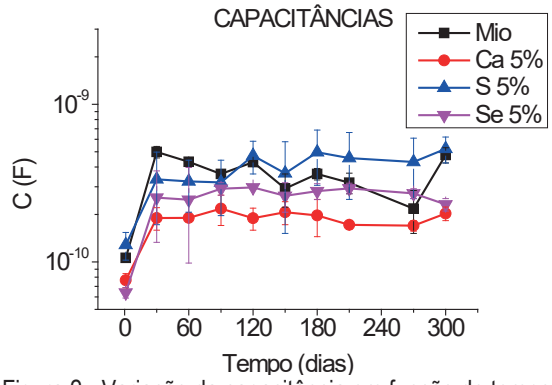


Figura 2 - Variação da capacitância em função do tempo de imersão.

Ao analisar o desempenho das tintas em ensaio de aderência após 11 meses de imersão, verifica-se na Figura 3 que os revestimentos Mio, Ca 5% e S 5% apresentaram medidas de tensões de arranque (POTS) semelhantes, em torno de 15 MPa, e tipo de falha majoritariamente coesiva. No entanto, Se 5% apresentou o pior desempenho, com os valores de POTS menores que 10 Mpa, e o pior tipo de falha, que é a falha por aderência ao substrato. Falha y é aquela que ocorre na cola para a realização do arranquem da tinta.

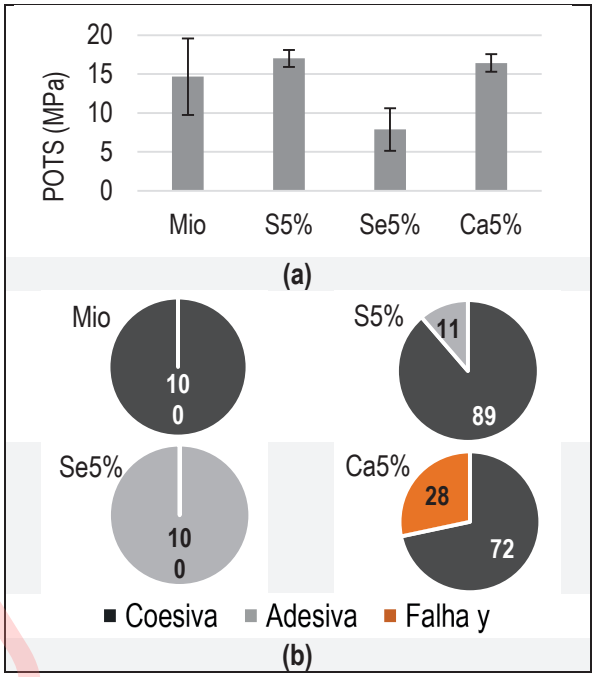


Figura 3 – (a) Medidas de aderência (POTS) de cada revestimento no substrato e (b) porcentagem do tipo de falha após 11 meses de imersão em meio ácido.

Conclusões

As investigações decorrentes deste, e de trabalho prévio [3], revelaram que o desempenho de revestimentos com argilas tratadas pode ser semelhante ou até inferior àqueles com argilas sem tratamento. Para interpretação e comparação adequada dos resultados entre o desempenho em meio neutro e ácido, ensaios complementares de corrosão de perda de massa em suspensões aquosas dos filmes em ambos os meios estão sendo realizados.

Agradecimentos

Agradecimentos a AkzoNobel Internacional pela formulação dos revestimentos e à Capes pela concessão da bolsa de mestrado.

Referências

[1] V. Gentil, Corrosão. 6ª ed. (2012). Rio de Janeiro: LTC.
[2] J.-M. Yeh, K.-C. Chang, J. Ind. Eng. Chem. 14 (2008) 275.
[3] A.C. Lima, L.M. Jou, O.E. Barcia, I.C.P. Margarit-Mattos, Corros. Sci. 141 (2018) 182.
[4] ASTM D 4541-17 - Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers (2017).

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Comparação da influência da velocidade de fluxo na corrosão localizada de aço inoxidável 13 Cr, S13Cr e Super Duplex nas condições de produção de petróleo

Bryan B. Soares[1]*, Merlin C. E. Bandeira[1], Rogaciano M. Moreira[1], Oscar R. Mattos[1]

*eng-bryan@poli.ufrj.br, bolsista de mestrado da CAPES
[1]Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, LNDC, PEMM-COPPE-UFRJ, Av. Pedro Calmon – Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
O avanço na exploração do petróleo faz com que pesquisa e desenvolvimento na área de engenharia de materiais se torne necessário para garantir bom desempenho dos materiais durante o maior período de operação possível. Sem abdicar da segurança, o custo dos materiais é de extrema importância para o dimensionamento de projetos na indústria do petróleo. O aço inoxidável Super Duplex é um dos aços mais nobres de sua classe, e um dos mais caros. Estudos propõe a utilização de outras ligas Fe-Cr como substituintes do Super Duplex, sendo uma delas as ligas 13Cr com adições de Molibdênio. Sendo o último responsável por aumentar a resistência a corrosão do material. Este trabalho tem como finalidade comparar influência do fluxo na tendência à corrosão localizada de 4 diferentes ligas em meios agressivos encontrados na produção de petróleo.
Palavras-chave: Ligas 13 Cr, Super Duplex, Corrosão Localizada, Fluxo.

Introdução

Aos processos corrosivos por CO_2 e H_2S são atribuídas numerosas falhas nas áreas de produção e transporte de petróleo. Pressões parciais desses gases em meio aquoso causam uma diminuição no pH, levando à corrosão dos materiais em contato com eles. O gás H_2S, além de causar corrosão uniforme e localizada, faz com que a estrutura metálica se fragilize devido ao hidrogênio, comprometendo o desempenho do material quando tensionado. Em muitos casos, os materiais são especificados sem a correta caracterização das condições corrosivas a que estão sujeitos, como pH da água, bicarbonato, acetato e cloreto, pressão parcial dos gases ácidos e até mesmo a temperatura. O conhecimento dessas condições e a seleção adequada dos materiais podem minimizar ou até mesmo eliminar os casos de falha [1].
Sabe-se que a adição de molibdênio na composição da liga 13Cr melhora a resistência à corrosão localizada (pite e *crevice*). Uma vez que o aço 13Cr e S13Cr é uma alternativa economicamente viável aos componentes tubulares do poço[1], é importante investigar a suscetibilidade à corrosão localizada nas condições operacionais, que incluem alta pressão de CO_2, presença de H_2S, baixo pH, alta concentração de cloreto e velocidade de fluxo. O objetivo deste estudo é avaliar a influência da velocidade de fluxo na corrosão localizada de 13Cr, 13Cr2Mo, 13Cr2.5Mo e comparar seu desempenho com o aço inoxidável 25Cr (super duplex), a alternativa mais cara.

Materiais e métodos

Para avaliação da influência do fluxo, foi utilizada a técnica de *Rotating Cage* (RC). O RC permite a obtenção de elevadas tensões de cisalhamento utilizando médias velocidades de rotação [2,3].
No presente trabalho testes sob condições de fluxo e estática foram realizados. As condições estudas encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Condições Experimentais

ω [RPM]	Materiais	*Número de CPs*	τ_{RC} [Pa]
0	13Cr	2	0
	13Cr2Mo	2	
	13Cr2.5Mo	2	
	25 Cr	2	
400	13Cr	4	23,3
	13Cr2Mo	4	
	13Cr2.5Mo	4	
	25 Cr	4	
1200	13Cr	4	40
	13Cr2Mo	4	
	13Cr2.5Mo	4	
	25 Cr	4	

Todos os testes foram realizados a 300 bar de CO_2 contendo 10 mbar de H_2S a 65 °C e composição de salmoura de 150.000 ppm de Cl^-, 125 ppm de HCO_3^-

Os ensaios em condição de fluxo foram realizados em RC, com velocidades de 400 RPM e 1200 RPM, e no sistema estático através de ensaios de imersão convencional sem agitação do meio.

Os corpos de prova foram lixados com lixa de carbeto de silício até # 600.

Para avaliação da corrosão localizada, todas as amostras de aço foram visualmente inspecionadas em microscópio óptico e confocal. Foram avaliados quantidade, profundidade e a geometria das cavidades, segundo a norma ASTM G46.

Resultados e discussão

Os referidos materiais foram testados sob diferentes velocidades de rotação para investigar a possível existência de uma velocidade crítica de formação de pites [3]. Os resultados apresentados na Tabela 2 caracterizam os aços quanto a máxima profundidade de pite encontrada em cada teste.

Tabela 2 : Profundidade média de pites

ω [RPM]	Materiais	Profundidade Média de Pites [µm]
0	13Cr	28,5
	13Cr2Mo	65
	13Cr2.5Mo	-
	25 Cr	-
400	13Cr	25,7
	13Cr2Mo	15,01
	13Cr2.5Mo	-
	25 Cr	-
1200	13Cr	153,0
	13Cr2Mo	25,52
	13Cr2.5Mo	13,42
	25 Cr	9,12

Os dados apresentados nas Tabelas 2 e 3 mostram que tanto a profundidade quanto o número de eventos são influenciados pela velocidade de rotação, principalmente no caso dos aços 13Cr. Contudo, o aço 13Cr2.5Mo apresentou desempenho comparável ao 25Cr em todas as condições estudadas. Mesmo com valores distintos de PREN (*pitting resistance equivalent number*), 21,3 para o 13Cr2.5Mo e 36,6 para o 25Cr o desempenho frente a corrosão localizada foi similar.

Tabela 3 : Classificação dos pites segundo norma ASTM G46

ω [RPM]	Materiais	Número total de pites	Morfologia G46
0	13Cr	19	Largo e Raso
	13Cr2Mo	6	Largo e Raso
	13Cr2.5Mo	-	-
	25 Cr	-	-
400	13Cr	26	Largo e raso
	13Cr2Mo	18	Elíptico
	13Cr2.5Mo	-	-
	25 Cr	-	-
1200	13Cr	36	Largo e raso
	13Cr2Mo	21	Estreito e profundo
	13Cr2.5Mo	2	Elíptico
	25 Cr	1	Elíptico

Conclusões

O aumento na velocidade de rotação favorece o aumento no número de pites em todos os materiais avaliados. Além disso, para o 13Cr2Mo a velocidade de rotação influenciou a morfologia dos pites. Apesar do PREN inferior do aço 13Cr2.5Mo seu desempenho foi semelhante ao do aço 25Cr mesmo para tesão de cisalhamento equivalente a 40 Pa (1200 RPM). Estes resultados mostram a importância de realizar ensaios em condições similares às de campo para obter dados mais confiáveis sobre o desempenho frente a corrosão localizada dos materiais, visto que uma classificação apenas considerando o PREN nunca apontaria para desempenho similar do 13Cr2.5Mo e 25Cr.

Agradecimentos

Agradecimentos ao PEMM, a CAPES pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado, aos meus orientadores e toda a equipe LNDC.

Referências

[1] Gosh G., Busaeedi A., NACE, Corrosion 5422 (2015)
[2] ASTM G170-06
[3] Spigarollo D., Bandeira M., Moreira R., INTERCORR 2018

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Effect of brine solution on corrosion behaviour of high strength carbon steel in CO_2 systems at near-neutral pH

Tatiane Seixas Campos[1]*, Emanuel Seixas Campos[1], José Antônio da Cunha Ponciano Gomes[1]

*tcampos@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado do CNPq
[1]Laboratório de Corrosão, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Abstract

Stress corrosion cracking (SCC) of carbon steel may occur at near neutral pH in deoxygenated-CO_2-brine solutions due the localized anodic dissolution and hydrogen generation through the interaction of iron with bicarbonate. Similar environment is expected in annulus of flexible pipes when under damaged outer sheath condition. The present paper investigates the corrosion behaviour of armour wires steel at near neutral pH systems using in-situ electrochemical measurements and ex-situ morphological analysis by scanning electron microscopy. Glass cell experiments were performed to study the effect of corrosion product films, mainly formed by siderite in presence of Cl^-, on the metal surface. The decrease of solubility of siderite under brine conditions and low temperatures may lead to a non-uniform film formation and consequently localized attack.

Key words: corrosion, flexible pipe, brine solution, near neutral pH, SCC.

Introduction

High strength carbon steel wires in annular space of flexible pipes may be exposed to corrosive conditions when flooded by seawater due to damage to the outer sheath and CO_2 from the permeation of the production gases through the inner sheath. The presence of ion choride and low temperatures imply that the nucleation and growth of siderite ($FeCO_3$) is so slow that the solution remains supersaturated with corrosion products (iron(II), bicarbonate and carbonate ions) maintain a near-neutral pH for several hundred hours that may lead to cracking mechanism for SCC in loaded materials. Near-neutral pH SCC is considered as a combination of corrosion of the crack wall and local embrittlement by elemental hydrogen produced by the reduction of bicarbonate at the crack tip, presenting transgranular aspect. The purpose of this study was to determine if near-neutral SCC conditions could be successfully achieved in the annular space of flexible pipes. The tested brine solution kept a near neutral pH for long time and the material presented localized corrosion that increases susceptibility to SCC [1-3].

Experimental

The material used in this study was a ferrite-perlite carbon steel with 0.7 wt.% C that is commonly used in flexible pipes tensile armours. The experiment was conducted in 3.5 wt.% NaCl brine solution. Firstly, an alkaline ferrous solution was prepared in a generator at 10-15 °C, and 1bar CO_2. Meanwhile, the test cell, initiated the precorrosion phase at 25 °C with 0.1 bar CO_2 and N_2 in balance. After about 17 hours, a system of pumps was used to transfer the alkaline ferrous solution from the generator to the test cell. LPR (considering B-value 20 mV), pH and iron(II) was measured throughout the test. At the end of experiment, the material was analyzed by SEM.

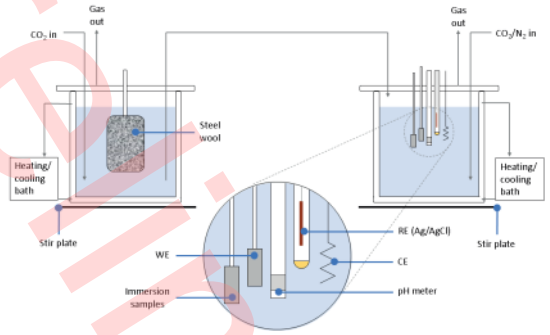


Figure 1 – Experimental setup showing alkaline ferrous generator filled with steel wool (on the left) and the test cell (on the right). The electrochemical electrodes and the immersion samples are in a close.

Results

The iron (II) and pH analysis revealed that the trend of pH evolution followed deviation in iron(II) concentration as a direct response of iron oxidation and consequent formation of bicarbonate ion (Eq. 1).

$$Fe + 2H_2CO_3 \rightarrow Fe^{2+} + 2HCO_3^- + H_{2(g)} \quad \text{Eq. 1}$$

The little changes observed in iron(II) and pH after the precorrosion period indicate that the tested condition (at 25 °C and 3.5 wt% NaCl) is not favourable for siderite precipitation, taking more

time to decrease the saturation ratio value and keeping the system at near neutral pH (Fig. 2).

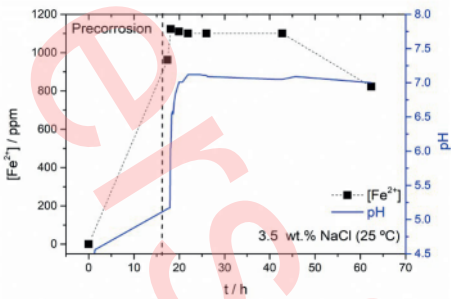


Figure 2 - pH and iron(II) concentration profile during the test at 25 °C and 3.5 wt% NaCl.

LPR results show an initial corrosion rate (CR) in the range of 1.05 to 1.3 mm/y and it declines to less than 0.8 mm/y after a few hours. The lower corrosion rate is maintained throughout the experiment (Fig. 3).

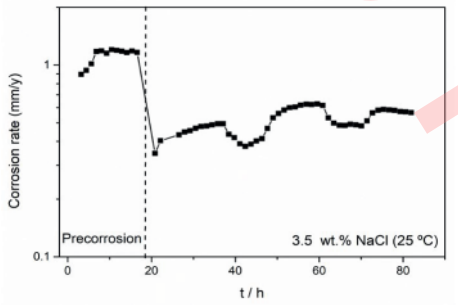


Figure 3 - Measured values of CR in brine steel solution.

In annulus conditions are expected CR less than 0.1 mm/y due to the low ratio of free volume (V) and steel surface area (S) and consequent siderite saturation. However, at brine conditions and room temperature, the siderite precipitation is very slow and a non-protective film was formed, as seen in SEM image in Figure 4a with gaps among siderite crystals even after about 60 h in alkaline solution. Stripped sample showed localized corrosion morphology (Fig. 4b). Cross section analyses presented localized corrosion completely filled with siderite (according to EDS responses). The presence of chlorine element in corrosion tips suggests its influence on the development of the localized attack (Fig 5).

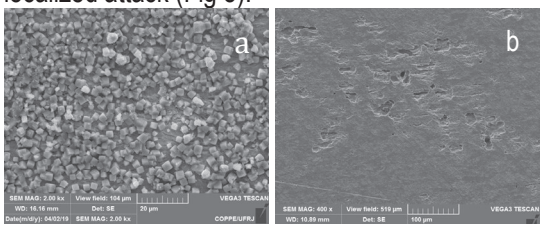


Figure 4 – (a) non-protective siderite formation. (b) stripped sample showing localized attack.

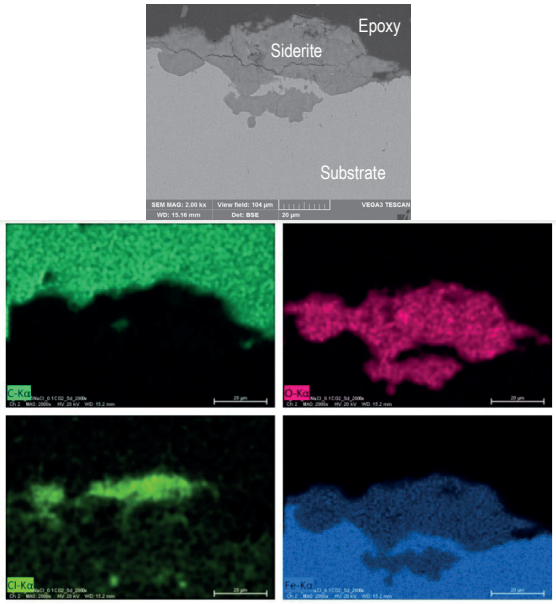


Figure 5 – SEM images of cross section sample showing localized attack filled by siderite and the presence of chlorine element on the top and in corrosion tips.

Conclusions

Based on the above results, the following conclusions can be drawn:

-The saturation ratio (SR) of siderite can remain much higher than 1 and keep a near-neutral pH for long time, which can produce conditions for SCC according to literature.

- Non-protective corrosion product formed on the surface in tested conditions that resulted in high corrosion rates.

-Localized corrosion filled with siderite in presence of chlorine was observed, being considered great sites for the development of near-neutral pH stress corrosion crack.

Acknowledgements

CNPq and CAPES's financial support.

References

[1] S. L. Asher, P. M. Singh, J. A. Colwell, B. N. Lei, "Stress corrosion cracking of pipeline steel in near-neutral pH environments", CORROSION 2006, paper nº. 06175 (Houston TX: NACE 2006).

[2] T.Campos, M. Seiersten, J.A. Gomes, S. Palencsár, A. Dugstad, "Corrosion of armor wire steel in the annulus of flexible pipes at near neutral pH", CORROSION 2019, paper nº. 13302 (Houston TX: NACE 2019).

[3] A. Dugstad, S. Palencsar, L. Børvik, P.A. Eikrem, "Corrosion Testing of Steel Armour Wires in Flexible Pipes – A Parametric Study", CORROSION 2015, paper no. 5829, (Houston TX: NACE 2015).

Versão Preliminar

Versão Preliminar

ANAIS DA 5ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2019

Metalurgia Extrativa, Tecnologia Mineral e Ambiental

Versão Preliminar

Precipitação preferencial de ferro de licores de lixiviação de minério laterítico de níquel com NH_4OH

Marcelle de Fátima da Silva[1]*, Rafael Cony Taboadella Gomes[1], Iranildes Daniel dos Santos[2], Patrícia Radino-Rouse[2], Marcelo Borges Mansur[1]

*marcellecoppe@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado do CNPq
[1]Laboratório de Processos Hidrometalúrgicos, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ
[2]Instituto Tecnológico Vale, Av. Juscelino Kubitschek 31, 35400-000, Ouro Preto, MG

Resumo
A remoção preferencial de ferro presente em diferentes licores sulfúricos de lixiviação de minério laterítico de níquel foi avaliada usando o método de precipitação química com NH_4OH como agente precipitante. Os precipitados predominantes formados foram identificados como jarosita, goethita, magnetita e montmorilonita. Foram obtidas remoções de ferro superiores a 98%, além de remoção parcial de Al e Mn para pH > 2,5. As perdas de Ni e Co estão associadas diretamente à razão de concentração entre Ni/Fe e Co/Fe, respectivamente, e, a partir da caracterização dos sólidos formados infere-se que as perdas de Ni ocorreram por coprecipitação via oclusão e adsorção, enquanto as de Co apenas por adsorção.
Palavras-chave: Licor laterítico de níquel, Precipitação, Ferro, Níquel, Cobalto.

Introdução

A purificação de soluções de lixiviação geradas em processos piro-hidrometalúrgicos contendo altas concentrações de Fe via precipitação seletiva é uma etapa do processo de aproveitamento dos minérios lateríticos de Ni necessária para adequação à etapa seguinte de extração por solventes para produção de Ni e Co puros e/ou compostos destes metais [1]. Logo o objetivo do presente estudo foi investigar a eficiência na precipitação de contaminantes como Fe, Mn, Mg e Al com NH_4OH, bem como os prováveis mecanismos envolvidos nas perdas do Ni e Co.

Materiais e métodos

A composição química dos licores utilizados neste estudo foi obtida por espectroscopia de absorção atômica (AA, Shimadzu, modelo AA 6800). Os ensaios de precipitação foram realizados na temperatura de 90-95°C tida como mais adequada [1,2], com uma etapa prévia de oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} com H_2O_2 (50%, Synth) de 1 min [2], prosseguindo-se com a adição de NH_4OH (P.A., Vetec) durante 20 min, variando-se o volume de forma a alterar o valor final de pH de cada ensaio, mantendo a solução sob agitação constante (Ika, modelo Euro-D) por 60 min no interior de um reator de vidro temperado (2 L) montado num banho de areia sobre uma placa aquecedora. As polpas foram filtradas a vácuo e os sólidos precipitados lavados com água destilada e secos em estufa. Amostras dos sólidos foram digeridas em água régia e, assim como as soluções geradas em cada ensaio, incluindo as águas de lavagem, foram analisadas por AA. Os sólidos foram caracterizados por MEV/EDS, EDX e DRX.

Resultados e discussão

A composição química dos principais elementos presentes nos licores sob investigação é mostrada na Tabela 1. Observa-se que a concentração de Fe total (entre 2,1-4,8 g/L) é bastante variável, como também a razão $[Fe^{2+}]/[Fe]_{total}$ entre 35-58%, o que evidencia a necessidade de uma etapa prévia de oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+}. Além dos metais de interesse, Ni e Co, em concentrações semelhantes, observa-se a presença de contaminantes Mg, Mn e Al em concentrações distintas.

Tabela 1 – Composição dos licores estudados.

Licor	B	C
pH	1,5	1,7
Fe_{total} (mg/L)	4820,5	2131,2
Fe^{2+} (mg/L)	1677,0	1229,0
Ni (mg/L)	1540,2	1467,0
Co (mg/L)	111,7	110,0
Mg (mg/L)	2887,0	3485,0
Mn (mg/L)	555,3	708,3
Al (mg/L)	1270,9	969,7

Observa-se na Figura 1 que o método é eficiente na remoção de Fe para ambos os licores. Para o licor B, a remoção foi superior a 99% em pH > 2,5, restando na solução entre 30-40 mg/L de Fe, com perdas de Ni e Co de até 1,8%. Para o licor C, removeu-se 98,9% de Fe em pH > 2,7, restando na

Versão Preliminar

solução apenas cerca de 23 mg/L de Fe, porém, associados a estes resultados estão perdas elevadas de 7% e 9% de Ni e Co, respectivamente, e uma remoção de 51% de Al e 7% de Mn. Não houve remoção de Mg. A maior precipitação de Ni e Co está relacionada à maior razão de concentrações Ni/Fe e Co/Fe do licor C.

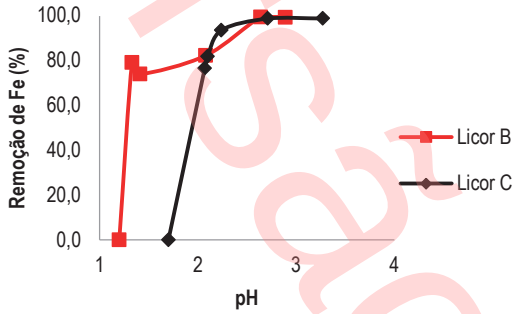


Figura 1 – Remoção de Fe nos licores B e C após precipitação com NH_4OH (Condições: V_{licor} = 300 mL, $t_{adição}$ = 20 min, $t_{reação}$= 60 min, T = 90-95°C).

A Figura 2 apresenta os difratogramas DRX dos precipitados obtidos com o licor C. A jarosita foi identificada tanto em pH 2 (Figura 2A, além da formação de goethita, podendo ocorrer a formação de α-Ni,FeOOH [3]) quanto em pH 3,3 (Figura 2B, juntamente com magnetita e montmorilonita (Mg, Ca)$O.Al_2O_3Si_5O_{10}.nH_2O$, cuja formação é pertinente pela presença de Al em sua composição química cuja remoção ficou em 51%).

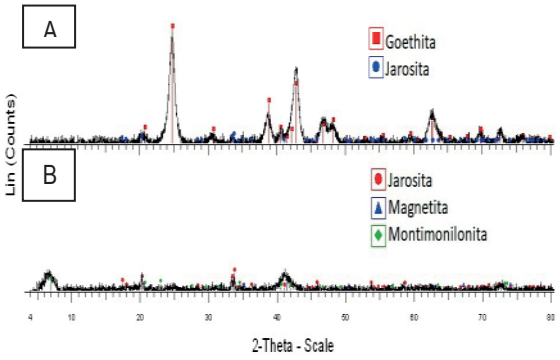


Figura 2 – DRX dos precipitados formados com NH_4OH, a partir do licor C para diferentes valores de pH_{final}: (A) pH_{final} = 2 e (B) pH_{final} = 3,3.

A morfologia do precipitado formado em pH 3,3 é apresentada na Figura 3. Observa-se que o sólido formado corresponde a agregados esféricos compactados. Na análise feita por EDS e EDX, foram detectados os seguintes elementos: Fe, O, S, Al, Ni, Mn, Mg, Zn, P, Si, Cr, Cu e Ca. Em nenhum dos sólidos foi encontrado Co.

A análise dos sólidos após abertura com água régia apresentou concentração entre 0,6-3,4 mg/L de Ni e apenas 0-0,5 mg/L para Co. Já nas águas de lavagem as concentrações variaram entre 45,6-242,2 mg/L para Ni e 3-17 mg/L para Co. Portanto, pode-se inferir que a maior parte da perda de Ni se deu por adsorção superficial, mas também por oclusão, porém em menor extensão, pois pouco metal foi encontrado incorporado na matriz sólida dos precipitados formados. Para Co, a perda se deu unicamente por adsorção, já que foi detectada presença insignificante nos sólidos formados.

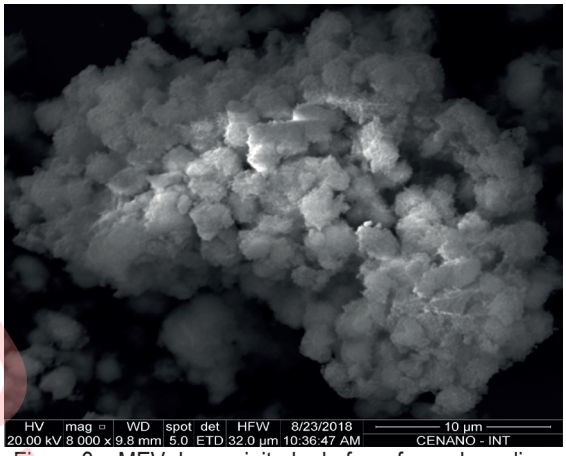


Figura 3 – MEV do precipitado de ferro formado no licor C em pH_{final} = 3,3.

Conclusões

A precipitação de ferro com NH_4OH alcançou remoções superiores a 98% de Fe, além de remoções parciais de Al e Mn, produzindo sólidos identificados como jarosita, goethita, magnetita e montmorilonita. O aumento nas perdas de Ni e Co estão associadas às maiores razões de concentração Ni/Fe e Co/Fe no licor, respectivamente, identificando-se que a maior parte do Ni e o Co em sua totalidade são coprecipitados via adsorção nos precipitados de ferro, enquanto parte do Ni é perdido também por oclusão.

Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq (Processos nº 304050/2016-4 e nº 141184/2018-3), CAPES e ITV pelo auxílio financeiro, e ao CETEM, INT, LAQ-UFMG e LMCM pelo suporte técnico.

Referências

[1] McDonald R G, Whittington B I. Hydrometallurgy 2008; 91(1-4); 35-55.
[2] Silva, M F, Santos, I D, Radino-Rouse, P, Mansur, M B. Hydroprocess 2019; Santiago, Chile.
[3] Cornell R M, Giovanoli R, Schneider W. J. Chem. Technol. Biotechnol. 1992; 53; 73-79.

Versão Preliminar

Degradação de nitrogênio amoniacal através da eletro-oxidação de efluente de fertilizantes

Caroline Rodrigues dos Santos Brigido[1]*, Achilles Junqueira Bourdot Dutra[1], Iranildes Daniel dos Santos[2]
*carolinersbrigdo@gmail.com, bolsista de doutorado da COPPETEC
[1]Laboratório de Eletroquímica Aplicada, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ
[2]Instituto Tecnológico da Vale/Vale S.A., Estrada Rancharia, s/n, 35400-000,Ouro Preto, MG

Resumo
No desembarque de fertilizantes nos portos brasileiros, há perdas desses produtos no píer. Esses sendo misturados com água da chuva, geram um efluente de drenagem rico em nitrogênio amoniacal (N-NH_3). Neste trabalho, objetivou-se realizar a degradação do (N-NH_3) por meio da eletrooxidação. Para isso foram desenvolvidas células eletroquímicas com eletrodos de Ti/RuO_2 e densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2}. Os resultados encontrados foram uma remoção superior a 93% de nitrogênio amoniacal, isso indica que a eletrooxidação é um tratamento eficiente para reduzir a concentração de poluentes inorgânicos.
Palavras-chave: fertilizantes, nitrogênio amoniacal, eletrooxidação.

Introdução

O nitrogênio amoniacal é um composto formado por amônia (NH_3) e íon amônio (NH_4^+), ambos estão distribuídos conforme o pH da solução. Em pH 9,25 ambas as formas se encontram em 50 %, à medida que o meio se torna alcalino a concentração de amônia aumenta.

A presença de amônia em efluentes industriais, é nocivo para o ambiente quando despejado de forma inadequada. Essas fontes de poluição podem provir de sistemas de psicultura, refinarias de petróleo, efluentes de fertilizantes, dentre outros[1][2][3].

Sendo assim, o objetivo deste artigo é a remoção do nitrogênio amoniacal de um efluente de fertilizantes, gerado no processo de carga e descarga de fertilizantes a granel, no porto de Tubarão/ES.

À medida que o produto de fertilizantes é descarregado no píer do porto, porções de cloreto de potássio (KCl), mono e diamôniofosfato (MAP e DAP). Nessa perspectiva, a água proveniente da lavagem do porto contém grande concentrações de nitrogênio amoniacal (>40 g.L^{-1}), resultante da composição dos fertilizantes transportados.

Materiais e métodos

O método utilizado para a degradação de nitrogênio amoniacal foi a eletrooxidação. Usando uma cuba eletrolítica de 650 mL com fluxo contínuo, eletrodos: catodo e anodo de Ti/RuO_2 adquiridos da De Nora®, o eletrodo de referência Ag|AgCl saturado, e com vazão de 53 mL.cm^{-2}. O teste ocorreu no período de 6h com densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2}.

O método de quantificação da amônia foi realizado por meio do eletrodo de íon seletivo (*Órion* 9512HPBNWP). O nitrito (NO_3^-) foi determinado no equipamento HANNA HI 96708 *nitrite high range*, o nitrato (NO_2^-) foi determinado no HANNA *HI 83214 Multiparameter Bench Photometer*. O pHmetro foi Quimis modelo Q-400MT. Antes da eletrólise, o efluente bruto foi diluído a concentração de 1 g.L^{-1} de N-NH_3, na tentativa de facilitar a eletrooxidação direta (superfície do eletrodo). Foram investigadas a concentração de cloro combinado (NH_3Cl, NH_2Cl_2 $NHCl_3$) pela subtração do cloro total e cloro livre, no equipamento Hanna multiparameter with COD.

Resultados e discussão

A caracterização do efluente bruto e do efluente após o tratamento eletroquímico, é apresentado na Tabela 1. O nitrogênio amoniacal com 1.037 mg.L^{-1}, o nitrato com 60 mg.L^{-1} e nitrito 300 mg.L^{-1} encontram-se na amostra devido a composição química dos fertilizantes, a uréia ($(NH_2)_2CO$), fosfatos monoamônicos (MAP) e diamônicos (DAP).

O cloro combinado é formado principalmente após a eletrólise, pois o cloro contido no efluente bruto, provindo do KCl, é combinado com a amônia que está abundante na solução. É caracterizada pela presença de “mono”, “di” e tricloramina (NH_2Cl, NH_2Cl e NCl_3). O pH da solução encontra-se alcalino possivelmente pela maior concentração de amônia, conforme a distribuição da concentração de NH_3 e NH_4^+ em função do pH, e Kb=1,77x10^{-5} a 25 °C

Durante o processo de eletrooxidação dois principais processos de oxidações são recorrentes, o primeiro

por via direta[4], ou seja, que ocorre sobre a superfície do eletrodo de Ti/RuO_2, com a formação de nitrogênio gasoso ($N_{2(g)}$) e cloro ($Cl_{2(g)}$) conforme as Reações 1 e 2.

Versão Preliminar

Tabela 1 – Caracterização da amostra e resultados após eletrooxidação.

Análises ($mg.L^{-1}$)	Inicial	Final	Percentual	
			Degradação	Concentração
N-NH_3	1.037 ± 17	48 ± 2	95,3%	-
Nitrato	60 ± 3	78,5 ± 5	-	30,8 %
Nitrito	300 ± 23	200 ± 30	-	33,3 %
Cloro combinado	1,9 ± 0,3	28 ± 0,3	-	1373,6 %
pH	9,2 ± 0,4	2,5 ± 0,04	Reduziu em 6,7 unidades	

$$NH_{3(aq)} + 3OH^- \rightarrow {}^1/_2\, N_{2(g)} + 3H_2O + 3e^- \quad (1)$$
$$2Cl^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow Cl_{2(g)} + 2H_{2(g)} \quad (2)$$

E a segunda por via indireta[4], onde o nitrogênio amoniacal é oxidado através de agentes oxidantes encontrados na solução, como ácido hipocloroso (HClO) e hipoclorito (ClO^-), (Reações 3-4). Eles são formados pela redução do $Cl_{2(g)}$ na superfície do eletrodo. Quando em comparação com a eletrooxidação direta, a indireta pode ser considerada mais rápida e eficiente, se houver presença de concentrações de cloreto acima de 0,3 $g.L^{-1}$ [2].

$$3HClO_{(aq)} + 2NH_{3(aq)} \rightarrow N_{2(g)} + 3H_2O + 3H^+_{(aq)} + 3Cl^-_{(aq)} \quad (3)$$
$$4ClO^-_{(aq)} + 3NH_4^+{}_{(aq)} \rightarrow {}^3/_2N_{2(g)} + 4H_2O + 4H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \quad (4)$$

O aumento da concentração de nitrato e nitrito na Tabela 1, alcançou 78,5 e 200 $mg.L^{-1}$, respectivamente. Já que na oxidação da amônia (Reação 5-6) ocorre a formação de intermediários antes de formar $N_{2(g)}$[4].

$$NH_{3(aq)} + 7OH^- \rightarrow NO_2^-{}_{(g)} + 5H_2O + 6e^- \quad (5)$$
$$NH_{3(aq)} + 9OH^- \rightarrow NO_3^-{}_{(g)} + 6H_2O + 8e^- \quad (6)$$

O cloro combinado formado conforme as Reações 7-9, é indesejável durante o processo, devido ao seu poder tóxico[4]. Contudo é possível que com períodos maiores de eletrólise, ocorram suas degradações.

$$NH_4^+{}_{(aq)} + HClO_{(aq)} \leftrightarrow NH_2Cl_{(aq)} + H_2O + H^+_{(aq)} \quad (7)$$
$$NH_2Cl_{(aq)} + HClO_{(aq)} \leftrightarrow NHCl_{2(aq)} + H_2O \quad (8)$$
$$NHCl_{2(aq)} + HClO_{(aq)} \leftrightarrow NCl_{3(aq)} + H_2O \quad (9)$$

Na Figura 1 é observado que durante processo de tratamento, o N-NH_3 degrada exponencial a partir de 2h, nesse mesmo período o pH começa a reduzir lentamente, decorrente da formação de íons H^+ durante a oxidação indireta (Reações 3-6), resultados semelhantes também foram encontrados por outros autores[6]. Em 6h é alcançada uma remoção de 93% do poluente em pH 2 aproximadamente.

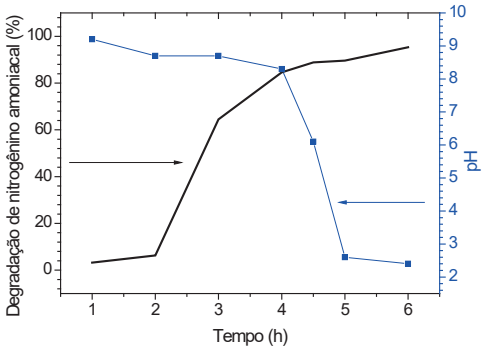


Figura 1 – Degradação eletroquímica do nitrogênio amoniacal por meio de eletrooxidação, e comportamento do pH em função do tempo. Densidade de corrente: 20 $mA.cm^{-2}$, 25ºC. Fonte: Autor.

Conclusões

Os resultados de degradação do nitrogênio amoniacal por meio da eletrooxidação, apresentaram-se eficientes na remoção deste poluente. No final do processo é necessário a correção para pH neutro, para a adequação da legislação ambiental vigente[5]. Além disso, a proposta de novos trabalhos é a redução de cloraminas por carvão ativado

Agradecimentos

A Vale/S.A. pelo financiamento do projeto por via COPPETEC, e aos orientadores Achilles Junqueira e Iranildes Santos, e aos técnicos que auxiliaram nessa pesquisa.

Referências

[1] Ben-Asher, R., Lahav, O., Electrooxidation for simultaneous ammonia control and disinfection in seawater recirculating aquaculture systems". J. Aquacultural Eng. 72 (2016) 77–87.

[2] Candido, L., Antonio, J., Gomes, C.P., *et al.*, Electrochemical Treatment of Oil Refinery Wastewater for NH_3-N and COD Removal". J. of Eletrochemical scien. (2013) 9187–9200.

[3] Gendel, Y., Lahav, O. Revealing the mechanism of indirect ammonia electrooxidation. Electrochemical Acta. 63 (2012) 209–219.

[4] Díaz, V., Ibáñez, R., Gómez, P., *et al.*, Kinetics of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes. Water Research, 45 (2011).

[5] Resolução CONAMA 430/2011. Diário Oficial da União. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acessado em: 05 de Maio de 2019.

Versão Preliminar

Comparação de cenários industriais de prensagem de pellet feed nas etapas de remoagem pré-pelotização via simulação do processo

Túlio Moreira Campos[1]*, Gilvandro Bueno[2], Luís Marcelo Marques Tavares[1]

*tulio_uca2013@poli.ufrj.br, bolsista de mestrado do CNPq
[1]Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM), PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ
[2]Complexo de Tubarão da Vale S.A, Av. Dante Michelini 5500, 29090-900, Vitória, ES

Resumo
O desenvolvimento tecnológico e a aplicação da prensa de rolos na indústria mineral contribuíram significativamente no processamento de *pellet feed* de minério de ferro. A Vale S.A foi uma das pioneiras na aplicação da prensa de rolos no processamento de *pellet feed* em usinas integradas de produção de pelotas de minério de ferro, operando hoje com seis prensas de rolos nas usinas de pelotização do Complexo de Tubarão (Vitória, ES). O presente trabalho aborda a modelagem matemática da prensa de rolos proposta por Torres & Casali (2009) e modificada pelos presentes autores para prever o desempenho de diferentes unidades industriais de prensagem de *pellet feed* do Complexo de Tubarão. Após a validação do modelo são apresentados resultados de simulação do processo em estado estacionário visando otimizar a prensagem em diferentes cenários industriais.
Palavras-chave: Simulação, Modelagem, *Pellet feed*, Prensa de rolos.

Introdução

Nas últimas décadas o desenvolvimento da prensa de rolos culminou com sua ampla aplicação na indústria mineral [1]. Embora hoje a prensa tenha sua aplicação diversificada dentro da indústria de minerais metálicos, sua primeira aplicação de sucesso neste setor foi na indústria de minério de ferro. Especificamente na produção de *pellet feed* de minério de ferro, a Vale S.A aplicou com sucesso a prensa de rolos em circuitos de pelotização integrados com moagem de bolas. Ao longo dos anos o desenvolvimento da tecnologia impulsionou diferentes projetos de pesquisa com o intuito de entender o funcionamento da prensa de rolos. Torres & Casali (2009) [2] desenvolveram um modelo matemático capaz de prever o desempenho da prensa de rolos a partir das variáveis operacionais e características do material processado. De maneira geral, o modelo correlaciona estas variáveis para prever a capacidade (t/h) e potência demanda (kW) do equipamento e distribuição granulométrica do produto. Portanto, o presente trabalho utiliza o modelo matemático modificado [3] de Torres & Casali (2009) para avaliar o desempenho de unidades industriais de prensagem de *pellet feed*, validando o modelo para esta aplicação e apresentando simulações de processo que avaliam diferentes cenários industriais nas usinas do complexo de Tubarão da Vale S.A.

Materiais e métodos

O *pellet feed* utilizado nos testes é composto por uma blendagem de diferentes tipologias de minério de ferro que compõe a alimentação das usinas de pelotização do Complexo de Tubarão. Foram utilizadas três prensas industriais para execução dos testes (Usinas 3, 6 e 8). Os equipamentos possuem dimensões diferentes, operam sob diferentes condições e têm, consequentemente, desempenhos muito variados. A Tabela 1 resume as principais características das prensas industriais.

Tabela 1 – Características das prensas industriais

	Usina 3	Usina 6	Usina 8
Diâmetro (m)	2,25	1,70	2,00
Comprimento (m)	1,55	1,40	1,50
Força esp. (N/mm²)	0,5–1,4	0,5–2,1	1,5–1,7
Velocidade (m/s)	0,8–0,9	0,5– 1,7	1,5–1,8
Abertura op. (mm)	9–10	9–22	9–12

Modelagem matemática

O modelo matemático utilizado foi proposto por Torres & Casali (2009) [2] e modificado em relação a algumas previsões e variáveis de desempenho [3]. O modelo de quebra permite a previsão do produto da prensa ao longo do eixo longitudinal do rolo e garante a avaliação deste efeito dentro da prensagem. A Figura 1 apresenta um esquema do funcionamento do modelo de quebra.

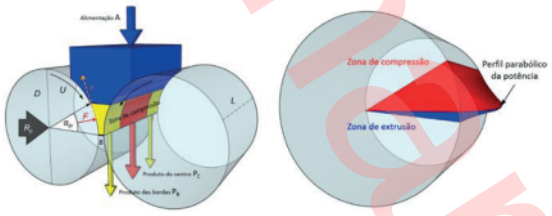


Figura 1 – Esquema do modelo e quebra de Torres & Casali (2009)

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Simulação dos estudos de caso

Foram simulados três cenários diferentes nas usinas industriais estudadas, correspondendo todos a demandas realistas da operação.

→ Engrossamento da alimentação: Na prensa da Usina 6 optou-se por engrossar a alimentação da prensa de rolos a fim de reduzir os esforços realizados pela moagem durante o processo, isso no caso do uso da prensa na configuração à jusante da moagem de bolas. Reduzir o trabalho do moinho é reduzir o alto consumo energético da operação, tendo em vista que este equipamento é reconhecidamente ineficiente do ponto de vista energético. Foram testadas alimentações de 1415 cm²/g (Cenário 2) e 1570 cm²/g (Cenário 3), em contraste com a alimentação originalmente utilizada de 1770 cm²/g (Cenário 1).

→ Reciclo de bordas: Este estudo de caso consistiu da simulação e comparação de dois cenários de prensagem em estágio único na Usina 3, nos quais um deles foi o circuito aberto (processo tradicional) enquanto o outro foi a prensagem com reciclo do produto de bordas (produto grosseiro). De fato, esta prensa opera com a capacidade abaixo à qual foi originalmente projetada, o que viabiliza que esta configuração seja empregada, promovendo não só a geração de um produto de maior qualidade como também otimizando a taxa de produção do equipamento.

Resultados e discussão

A Figura 2 apresenta a comparação entre a distribuição granulométrica do produto experimental e simulada para a prensa da Usina 6 (a) e a comparação entre os valores experimentais e previsto pelo modelo para a área superficial específica do produto (BSA) (b), mostrando que o modelo foi aderente e conseguiu representar com fidelidade as operações industriais.

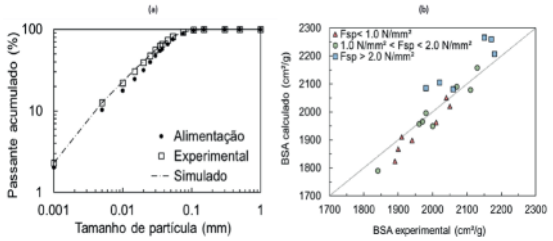


Figura 2 - Distribuições granulométricas experimentais e calculadas (a) e comparação entre áreas superficiais específicas experimentais e calculados (b)

A partir da validação, foram feitas as simulações dos estudos de caso supracitados. As Tabelas 2 apresenta os resultados das simulações do engrossamento da alimentação.

Tabela 2 – Simulação do estudo de caso da Usina 6

	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Potência (kW)	547	1247	1247
Capacidade (t/h)	533	538	538
Energia esp (kWh/t)	1,03	2,32	2,32
Pass 45 um (%)	67,3	66,9	69,1
BSA alim. (cm²/g)	1763	1415	1570
BSA (cm²/g)	1911	1756	1903
Ganho BSA (cm²/g)	148	341	333
Utili. de energia	144	147	144

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostraram que o engrossando da alimentação da Usina 6 até 1570 cm²/g permitiu atingir um produto com a mesma qualidade daquele obtido com a alimentação originalmente utilizada, o que mostra a possibilidade de reduzir o trabalho da moagem na preparação do *pellet feed*. Os resultados das simulações com reciclo de bordas do produto mostraram que é viável realizar esta operação na prensa da usina 3, aumentando o BSA do produto de 1950 cm²/g para 2125 cm²/g e melhorando a capacidade de produção do equipamento.

Conclusões

O modelo de Torres & Casali modificado pelos autores se mostrou capaz de prever com fidelidade a prensagem industrial de *pellet feed.* As simulações realizadas no estudo de caso da Usina 6 mostraram que é possível otimizar o processo ao transferir trabalho realizado pelos moinhos de bolas para as prensas, possibilitando uma redução nos custos energéticos das usinas. Já as simulações relacionadas à Usina 3 mostraram que é interessante operar a prensa com recirculação do produto das bordas, aumentando a estabilidade operacional do equipamento e gerando um produto com maior BSA.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo financiamento da pesquisa e à Vale pelo suporte financeiro e de pesquisa.

Referências

[1] Kellerwessel, H. High pressure material bed comminution in practice. ZKG Int. 1990; 43(B):71–5.

[2] Torres, M., Casali, A. A novel approach for the modeling of high-pressure grinding rolls. Miner Eng. 2009; 22(13: 1137-46.

[3] Campos, T.M., Bueno, G., Barrios, G.K.O., Tavares, L.M. Pressing iron ore concentrate in a pilot-scale HPGR. Part 2: Modeling and simulation, Miner. Eng. (submetido para publicação).

Efeito de Alguns Parâmetros na Eletrorrecuperação do Cobalto

Fabiano Augusto Costa Mafra Passos[1]*, Achilles Junqueira Bourdot Dutra[1], Iranildes Daniel dos Santos[2]

*passosfabiano_vl@hotmail.com, mestrando do PEMM com bolsa CAPES.
[1]Laboratório de Eletroquímica Aplicada, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ.
[2]Instituto Tecnológico da Vale/Vale S.A., Estrada Rancharia, s/n, 35400-000, Ouro Preto, MG.

Resumo
O cobalto é obtido principalmente do processamento hidrometalúrgico de minérios lateríticos de níquel a partir da eletrólise. O presente trabalho intentou avaliar a influência do pH e da concentração de cobalto, por voltametria cíclica, e o efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente do processo por testes de eletrólise. As curvas de polarização foram realizadas na faixa de 0 a -2,2 V e as eletrólises foram realizadas variando-se a densidade de corrente de 100 a 300 A/m². Os resultados mostraram que valores maiores de pH e de concentração de cobalto permitem atingir maiores eficiências de corrente, enquanto densidades de corrente maiores provocam o efeito contrário. Logo, é possível concluir que pH e concentração de cobalto possuem relação direta com a eficiência de corrente, enquanto a densidade de corrente uma relação inversa.
Palavras-chave: Cobalto, pH, Eletrólise, Minério Laterítico, Voltametria.

Introdução

O cobalto é geralmente extraído como subproduto da mineração de minérios de cobre e níquel[1]. Dado seu elevado valor agregado e que 70% das reservas mundiais de níquel associado ao cobalto são representados pelos minérios lateríticos[3], é relevante o estudo dos parâmetros para sua obtenção a partir da eletrólise, última etapa de seu processamento.

O objetivo deste trabalho foi analisar a influência do pH e da concentração de cobalto, além de estudar o efeito da densidade de corrente na eficiência de deposição do metal na eletrólise.

Materiais e métodos

Para análise da influência do pH e da concentração de cobalto, foi empregada a técnica de voltametria cíclica. Soluções com 20, 40 e 60 $g.L^{-1}$ de cobalto foram preparadas para o teste da concentração a partir de sulfato de cobalto heptahidratado ($CoSO_4.7H_2O$). No teste do pH, foi preparada uma solução de 50 $g.L^{-1}$. O equipamento utilizado na voltametria foi o potenciostato IVIUM, modelo B08090. A célula consistiu de um béquer de 250 mL acoplado a uma tampa de acrílico, com aberturas para o catodo de aço inoxidável 304 com área de 1 cm², o anodo de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO_2), e para o eletrodo de referência de Ag|AgCl saturado. A curva de polarização foi obtida na faixa de 0 a -2,2 V.

O estudo da densidade de corrente foi realizado a partir de testes de eletrólise, em condições similares às empregadas industrialmente. A solução utilizada nos testes possuía 50 $g.L^{-1}$ de cobalto, 15 $g.L^{-1}$ de sulfato de sódio (Na_2SO_4), 10 $g.L^{-1}$ de ácido bórico (H_3BO_3) e 40 $mg.L^{-1}$ de Lauril Sulfato de Sódio, LSS ($CH_3(CH_2)_{10}CH_2(OCH_2CH_2)_nOSO_3Na$).

O Na_2SO_4 aumenta a condutividade da solução, o H_3BO_3 age no controle do pH e o LSS controla a cinética de deposição do cobalto.

A célula eletrolítica empregada na eletrólise foi um béquer de 250 mL encamisado com fluxo de água acoplado a um banho termostático. Os eletrodos utilizados foram o aço inoxidável 316 previamente tratado, catodo, e o Ti/RuO_2, anodo, com áreas de 2,43 e 1,13 cm², respectivamente. Os experimentos foram realizados com temperatura de 55 °C, para evitar formação de buracos devido às bolhas de hidrogênio geradas durante o processo[2], pH 2,5, duração de 1 dia e agitação de 60 rpm. As densidades de corrente foram variadas de 100 a 300 $A.m^{-2}$, calculando-se a eficiência de corrente a partir da massa depositada, medida pela diferença entre o peso do catodo antes e depois da eletrólise, e da massa teórica, calculada pela lei de Faraday.

Resultados e discussão

Devido ao potencial de eletrodo negativo do cobalto, uma das principais características de seu processamento eletrolítico é a geração de hidrogênio (H_2) simultaneamente à deposição do metal no eletrodo. O hidrogênio possui potencial igual a 0,0 V, ou seja, sua redução ocorre de forma preferencial à redução do cobalto. Além disso, a partir da formação de uma camada do metal na superfície do eletrodo, a evolução do hidrogênio é favorecida ainda mais, visto que o cobalto é um catalisador de sua formação. A Figura 1 representa a curva de polarização da influência do pH no processo de deposição.

Versão Preliminar

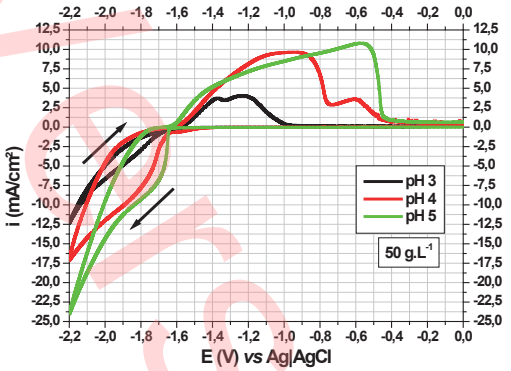


Figura 1 – Voltamograma cíclico da influência do pH na deposição do cobalto com solução de 50 g.L^{-1} do metal a 25 °C e *v*= 20 mV.s^{-1}.

De acordo com a Figura 1, a deposição do cobalto em solução de concentração 50 g.L^{-1} iniciou-se com potencial aproximadamente em -1,64 V. As densidades de corrente limites, valores nos quais o potencial não influencia mais na variação de corrente, não podem ser determinadas, dada a sobreposição das curvas de redução do cobalto e do hidrogênio. Porém, é possível observar que valores de pH maiores permitem não só a melhor visualização desse momento da curva, como também atingir uma determinada densidade de corrente em menores valores de potencial.

Isso se dá devido à menor concentração de H^+ em valores maiores de pH, o que diminui a cinética de formação do hidrogênio molecular e favorece a redução do cobalto.

A Figura 2 mostrou o mesmo padrão em relação à influência da concentração de cobalto em solução, dado que uma maior concentração do metal aumenta a velocidade de deposição do mesmo na superfície do eletrodo.

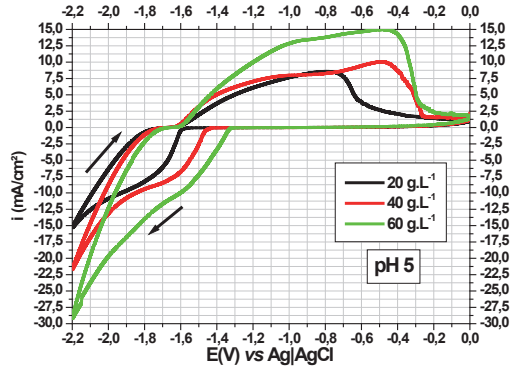


Figura 2 – Voltamograma cíclico da influência da concentração de cobalto na deposição em pH 5, 25 °C e *v*= 20 mV.s^{-1}.

A densidade de corrente é um parâmetro importante em processos eletrolíticos. No caso do cobalto, uma maior densidade de corrente, aumenta ainda mais a velocidade da reação de redução do hidrogênio em detrimento da de redução do metal. Com isso, a corrente aplicada terá maior parcela voltada para a formação de H_2 em comparação com densidades mais baixas.

A Figura 3 possibilita uma análise das consequências decorridas desse fator, em que densidades de corrente mais elevadas resultam em eficiências de corrente mais baixas.

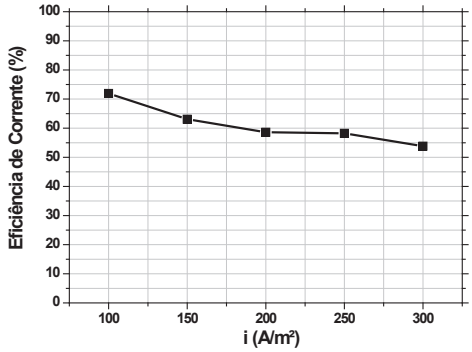


Figura 3 – Variação da eficiência de corrente com a densidade de corrente aplicada nas eletrólises com duração de 1 dia, pH 2,5, 55 °C e agitação de 60 rpm.

Conclusões

A eletrólise do cobalto, dadas as suas características, necessita de grande atenção no que se refere ao valor de pH da solução e à concentração de cobalto. Pode-se concluir que ambos possuem relação diretamente proporcional com a eficiência de corrente, parâmetro determinante na viabilidade da eletrólise, enquanto a densidade de corrente possui uma relação inversa. Portanto, é preciso conhecer e controlar as condições ideais desse processo a partir de um planejamento de experimentos.

Agradecimentos

Agradecimentos à CAPES pela bolsa de mestrado.

Referências

[1] F.K. Crundwell, M.S. Moats, V. Ramachandran, T.G. Robinson, W.G. Davenport. Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals. Elsevier, 1. ed. Amsterdã, Holanda, 2011. ISBN: 978-0-08-096809-4.

[2] J. Lu, D. Dreisinger, T. Glück. Cobalt Electrowinning – A Systematic Investigation for High Quality Electrolytic Cobalt Production. Hydrometallurgy, 2018.

[3] R.R. Moskalyk, A.M. Alfantazi. Review of Present Cobalt Recovery Practice. Minerals & Metallurgical Processing, 17 (4), pp. 205-216.

Versão Preliminar

Comparação entre lavagem sequencial e tratamento térmico visando-se a remoção seletiva de Cl e F contido em cinzas de latão

Alexandre Silva Guimarães [1]*, Júlia Mont'Alverne Martins [1,2], Marcelo Borges Mansur [1]

*alexandre.guimaraes6@gmail.com, bolsista de pós-doutorado da CAPES
[1]Laboratório de Processos Hidrometalúrgicos, PEMM-COPPE-UFRJ, CT, 21941-598, (21)39388519, Rio de Janeiro, RJ
[2]Nexa Resources, Gerência Geral de Tecnologia, Rodovia BR 267 km 119, 36091-237 – Juiz de Fora, MG

Resumo
Este trabalho avaliou a remoção de Cl e F contidos em cinzas de latão por meio de lavagem sequencial e tratamento térmico. O aumento de temperatura de 600 para 900°C favorece a evaporação de Cl e F das cinzas de latão obtendo-se remoção superior a 80% e 70%, respectivamente. No entanto, Zn e Cu são removidos conjuntamente, acarretando em uma perda de até 11,8% e 7,0%, respectivamente. Já na lavagem em 3 estágios sucessivos, obteve-se remoção superior a 98% de Cl e 65% de F utilizando-se apenas água destilada a 25°C. A adição de Na_2CO_3 (4% m/m) à água destilada e a elevação da temperatura para 90°C resultaram em aumento da remoção de F para 84,1%. Em ambas as condições, apenas 0,005% de Zn e 0,003% de Cu foram perdidos das cinzas de latão, indicando que a lavagem é notoriamente seletiva na remoção de Cl e F.
Palavras-chave: Cloro, flúor, cinzas de latão, lavagem, tratamento térmico.

Introdução

A presença de Cl e F inviabiliza o processamento hidrometalúrgico para a recuperação de Zn e Cu a partir de cinzas de latão, resíduo gerado na fundição das ligas ZnCu [1]. Como estas espécies halogênicas são facilmente lixiviadas juntamente com o Zn e Cu, obtém-se um licor em condições inadequadas à obtenção de Zn metálico em cubas eletrolíticas [2]. De fato, o Cl contido neste licor provoca a corrosão dos catodos de Al, anodos de Pb ou PbAg, além de evoluir como gás Cl_2 diminuindo a eficiência de corrente da eletrodeposição do Zn. Já o F dificulta e até mesmo impede a estripagem do Zn, pois corrói um filme fino de $Al_2(SO_4)_3$ na superfície do catodo [3,4]. Logo, com a finalidade de minimizar tais problemas nos tanques de eletrorrecuperação de Zn, o presente trabalho almeja avaliar a remoção seletiva de Cl e F das cinzas de latão por lavagem sequencial e tratamento térmico, antes da etapa de lixiviação do Zn e Cu das cinzas de latão.

Materiais e métodos

Cinzas de latão

A composição química das cinzas de latão utilizada neste trabalho está apresentada na Tabela 1. Observa-se elevados teores de Zn e Cu, o que torna este material valioso como fonte secundária destes metais. Os teores de Cl e F são comparativamente menores, mas suficientes para prejudicar a operação eletrolítica do Zn, devendo-se, portanto, serem removidos dessas cinzas. Tem-se, também, teor considerável de sílica, enquanto a soma de outros metais presentes não atinge 3%.

Tabela 1 – Composição química das cinzas de latão.

Espécie	Zn	Cu	SiO_2	Cl	F	Outros*
(%)	50,1	18,9	14,8	0,14	0,14	< 3,0

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

Lavagem sequencial

As cinzas de latão foram lavadas em estágios sucessivos utilizando-se água destilada ou solução de Na_2CO_3 (4% m/m, P.A., 99,5% de pureza, Vetec) em reator de vidro de 1 L acoplado a um banho maria digital (Nova Técnica, NT235) e a um agitador mecânico (450 rpm, IKA, modelo RW20). As cinzas foram agitadas por 30 minutos na razão líquido/sólido (L/S) = 4 em diferentes níveis de temperatura (25 e 90°C) [5]. A polpa obtida ao término de cada ensaio foi filtrada e o material retido foi seco em estufa durante 8 h.

Tratamento térmico

As cinzas de latão (10 g) foram adicionadas em cadinhos de cerâmica e colocadas em uma mufla (Carbolite, RWF1200) durante 2 ou 4 h sob atmosfera inerte constituída de gás N_2 (50-100 $mL.min^{-1}$) em diferentes níveis de temperatura (600, 800, 850 e 900°C).

Procedimento analítico

Os teores de Zn e Cu foram determinados quantitativamente via absorção atômica (Shimadzu, modelo AA6800) em solução aquosa ou após abertura das amostras sólidas em água régia. As concentrações de Cl e F foram determinadas via

Versão Preliminar

titulação (método de Volhard [2]) e eletrodo para íon seletivo (Digimed DM23, modelo SevenCompact pH), respectivamente.

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra a influência da temperatura (25 e 90°C) e da presença de Na_2CO_3 (4% m/m) em água destilada visando-se a remoção de Cl e F das cinzas de latão, em cada estágio sucessivo de lavagem. Verifica-se que o aumento do número de estágios de lavagem favorece a remoção de Cl e F das cinzas de latão. A elevação da temperatura e a presença de Na_2CO_3 reduziram de maneira pouco significativa a lavagem de Cl de 99,9% para 94,3%, respectivamente, enquanto a lavagem de F aumentou de forma apreciável de 65,6% para 84,1%, respectivamente. A remoção de Zn e Cu das cinzas de latão foi negligível (13 $mg.L^{-1}$ e 0,0036 $mg.L^{-1}$, respectivamente), logo os teores iniciais de Zn e Cu permanecem praticamente constantes após a lavagem em estágios sucessivos, resultando em redução em seus teores de apenas 0,005% e 0,003%, respectivamente.

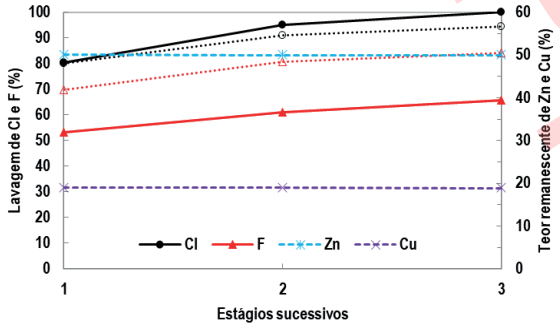


Figura 1 – Lavagem de Cl e F das cinzas de latão em estágios sucessivos para T = 25°C + água destilada (linha contínua), T = 90°C + solução de Na_2CO_3 (4% m/m) (linha pontilhada) e teores remanescentes de Zn e Cu (linha tracejada).

O efeito da temperatura no tratamento térmico para t = 2 h visando-se a evaporação de Cl e F das cinzas de latão é mostrado na Figura 2. A evaporação de Cl e F das cinzas de latão aumentou de 18% e 2% para 81% e 71% com a elevação da temperatura de 600 para 900°C, respectivamente. No entanto, Zn e Cu evaporam conjuntamente com o Cl e F, reduzindo seus teores nas cinzas de latão significantemente de 50,1% e 18,9% a 25°C para 38,3% e 11,9% a 900°C, respectivamente. Isso representa uma desvantagem considerável no reciclo das cinzas de latão visando-se a recuperação de Zn e/ou Cu. Almejando-se minimizar a evaporação de Zn e Cu, realizou-se outro tratamento térmico das cinzas de latão para T = 850°C e t = 4 h. Foi verificado 75% de evaporação de Cl e 66% de F. Os teores remanescentes de Zn e Cu obtidos foram de 39,2% e 12,7%, respectivamente.

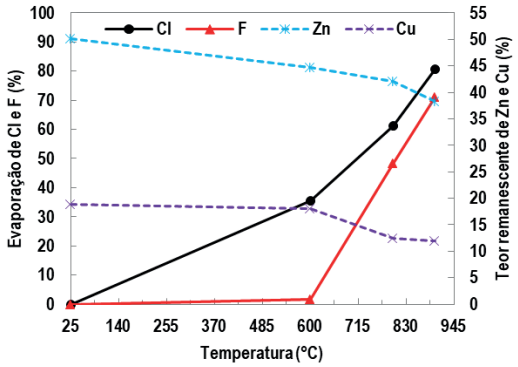


Figura 2 – Tratamento térmico de evaporação de Cl e F (linha contínua) em diferentes níveis de temperatura e teores remanescentes de Zn e Cu (linha tracejada) das cinzas de latão (t = 2 h).

Conclusões

A lavagem, em operações estagiadas, é seletiva na remoção de Cl e F das cinzas de latão com perdas desprezíveis de Zn e Cu. O efeito combinado do aumento de temperatura e da presença de Na_2CO_3 favorece a remoção de F das cinzas de latão por lavagem. Sugere-se variar a concentração de Na_2CO_3 visando-se potencializar a lavagem de Cl e F das cinzas de latão. O tratamento térmico, nas condições estudadas, não é seletivo na remoção de Cl e F das cinzas de latão. O uso de um forno com micro-ondas pode ser utilizado almejando-se a evaporação seletiva de Cl e F das cinzas de latão em detrimento do Zn e/ou Cu.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio da realização deste trabalho pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (Capes) - código de financiamento 001 e ao CNPq (PQ 1C, Proc. nº 304050/2016-4), além da Nexa Resources pelo apoio técnico e financeiro.

Referências

[1] T.H Lee, H.H. Nersisyan, S.C. Kwon, S.H. Joo, K.T P, J.H. Lee, Inter. Mat. Min. Proc. 153 (2016) 94.
[2] J.M.A. Martins, Dissertação de Mestrado (2017) 76.
[3] M.K. Jha, V. Kumar, R.J. Singh, Jour. Chem. Tech. Metal. 33 (2001) 22.
[4] P. Andrianne, J. Scoyer, R. Winand, Hydrometallurgy 6 (1980) 169.
[5] N. Guresin, A. Topkaya, Jour. Chem. Tech. Metal. 49 (1998) 187.

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Ajuste do modelo Narasimha-Mainza à deslamagem de minério de ferro itabirítico em hidrociclones

Luciana Pereira Alves[1]*, Luís Marcelo Marques Tavares[1]

*luciana.alves@metalmat.ufrj.br, aluna de doutorado
[1]Laboratório de Tecnologia Mineral, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
A deslamagem é um item comum nas rotas de processamento mineral, sendo majoritariamente realizada em hidrociclones. O presente trabalho trata do ajuste do modelo Narasimha-Mainza à deslamagem de minério de ferro itabirítico para a previsão da vazão volumétrica de polpa da alimentação, do tamanho de corte corrigido e do curto-circuito para o *underflow*. Para isso, realizaram-se testes em hidrociclones KREBS operando sob uma variedade de condições. Na validação do modelo, observaram-se desvios entre os valores previstos e medidos, inferiores a 34% para vazão de polpa da alimentação, inferiores a 22% para tamanho de corte corrigido e inferiores a 18% para curto-circuito para o *underflow*, demonstrando a validade do seu ajuste.
Palavras-chave: deslamagem, hidrociclone, modelo matemático, minério itabirítico.

Introdução

A deslamagem é uma forma de classificação de partículas por tamanho que tem por objetivo remover aquelas excessivamente finas para recuperação econômica (lamas) [1]. Essa operação é majoritariamente realizada em hidrociclones, cujo processo de separação é resultado do escoamento complexo do fluido e de sua interação com as partículas minerais. A previsão do desempenho desses equipamentos tem sido, ao longo das últimas quatro décadas, objeto de diversos modelos matemáticos, dentre os quais o modelo de Narasimha-Mainza. Este modelo semi-empírico foi desenvolvido, mais recentemente, a partir de uma extensa base de dados considerando diferentes condições operacionais e de projeto, apresentando maior acurácia do que modelos previamente utilizados, como de Nageswararao, por exemplo [2]. O conjunto de equações permite a previsão do desempenho do hidrociclone quanto ao curto-circuito para o *underflow*, ao tamanho de corte corrigido, à vazão de polpa da alimentação e à nitidez da separação. O objetivo do presente trabalho é ajustar o modelo Narasimha-Mainza à deslamagem de minério itabirítico realizada em hidrociclones.

Materiais e métodos

Utilizaram-se amostras de alimentação, *underflow* e *overflow* de testes de deslamagem, em hidrociclone, de minério de ferro itabirítico proveniente da mineradora Anglo American de Conceição do Mato Dentro (MG). Os ensaios foram realizados na usina piloto da referida empresa nos anos de 2014 (UP2014) e 2018 (UP2018), no Laboratório de Tecnologia Mineral da COPPE (LTM) e amostragens na usina industrial (Usina), somando um total de 34 testes, nos quais variaram-se diâmetros do *apex* e *vortex finder*, porcentagem de sólidos (m/m) da alimentação, pressão de admissão, além de parâmetros como diâmetros do hidrociclone e do *inlet*, ângulo do cone e de inclinação e, distribuição granulométrica da alimentação, que variaram de acordo com o local de realização dos ensaios. Em cada teste, a coleta das amostras foi realizada por meio de cortes simultâneos nos produtos e uma global da alimentação. Mediram-se também as vazões volumétricas dos produtos.

Analisaram-se as amostras para determinação, individualmente, da massa específica de sólidos (picnômetro de gás hélio, AccuPyc 1340 da marca Micromeritics) e distribuição granulométrica (granulômetro a laser modelo Mastersizer 2000, da marca Malvern Instruments). Os balanceamentos necessários foram realizados no *software* JKSimMet. Aplicaram-se os resultados de forma a se obter parâmetros referentes aos termos das equações do modelo para vazão volumétrica da alimentação (Q), tamanho de corte corrigido (d_{50c}) e curto-circuito para o *underflow* (R_f), apresentadas em outra publicação [2].

Nas equações, aplicaram-se do lado direito as variáveis dos testes, obtendo-se uma constante para cada um deles. A seguir, realizou-se regressão linear passando pela origem, usando o *software Excel*, entre o parâmetro medido (Q, d_{50c}/D_c e R_f) em cada teste, e a constante obtida no cálculo citado anteriormente. Executou-se a exclusão de testes *outliers* e também o ajuste de

expoentes pelo *software Matlab* (aplicado a termos da equação previamente determinados com base em características físicas das polpas e dos equipamentos utilizados nos testes). Após os ajustes, realizaram-se novas regressões lineares passando pela origem, obtendo-se pelo coeficiente angular a melhor estimativa para as constantes de calibração das equações (K_{Q0}, K_d e K_w).

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta a regressão realizada para obtenção da K_{Q0}, referente à equação da vazão volumétrica de polpa da alimentação, que resultou no melhor ajuste de 0,0786.

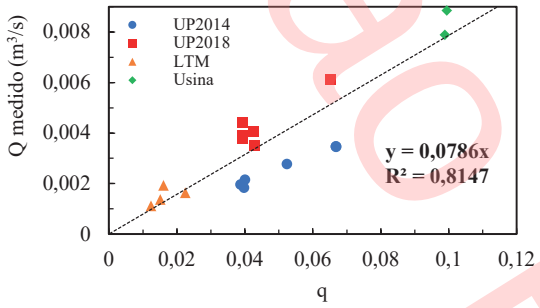


Figura 1 – Ajuste da constante K_{Q0}

A constante K_d, relativa à equação do tamanho de corte corrigido, foi obtida pela regressão apresentada na Figura 2. Os expoentes originais e modificados são mostrados na Tabela 1. O melhor ajuste foi de $4{,}0 \times 10^{-5}$.

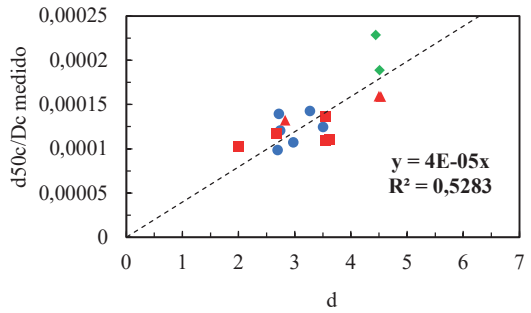


Figura 2 – Ajuste da constante K_d

Tabela 1 – Ajuste de expoentes para d_{50c}

Termo Original	Termo modificado
$\left(\frac{D_u}{D_c}\right)^{-1,00}$	$\left(\frac{D_u}{D_c}\right)^{-0,942}$
$\left(\frac{V_h}{V_t}\right)^{-0,703}$	$\left(\frac{V_h}{V_t}\right)^{-0,396}$
$(Re)^{-0,436}$	$(Re)^{-0,005}$

A Figura 3 apresenta a regressão a partir da qual determinou-se a constante K_w da equação do curto-circuito para o *underflow*. Os expoentes originais e modificados são apresentados na Tabela 2. O melhor ajuste foi de 2,15.

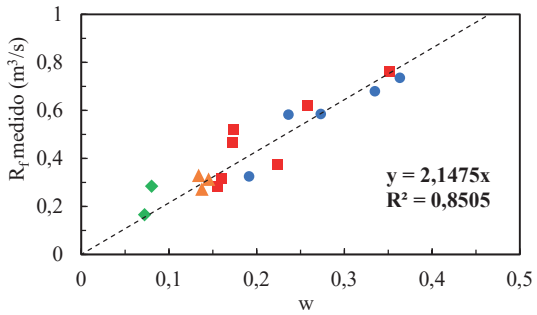


Figura 3 – Ajuste da constante K_w

Tabela 2 – Ajuste de expoentes para R_f

Termo Original	Termo modificado
$\left(\frac{D_u}{D_c}\right)^{2,2062}$	$\left(\frac{D_u}{D_c}\right)^{1,1114}$
$\left(\frac{\mu_m}{\mu_w}\right)^{-0,7118}$	$\left(\frac{\mu_m}{\mu_w}\right)^{-0,5727}$
$\left(\frac{L_c}{D_c}\right)^{2,424}$	$\left(\frac{L_c}{D_c}\right)^{0,013}$
$\left(\frac{V_h}{V_t}\right)^{-0,8843}$	$\left(\frac{V_h}{V_t}\right)^{-1,3766}$

Conclusões

Esse tipo de abordagem mostrou-se de análise complexa, envolvendo um cenário ainda não assistido de forma eficiente pelos modelos matemáticos disponíveis. Conclui-se, contudo, que as equações modificadas retornaram resultados coerentes ao que se propõe, como demonstrado em suas validações. Entre valores medidos e calculados, obtiveram-se desvios inferiores a 34% para vazão de alimentação, 22% para tamanho de corte corrigido e 18% para curto-circuito para o *underflow*.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Anglo American, ao Global Comminution Colaborative, ao Labest e ao LTM (COPPE/UFRJ).

Referências

[1] B.A. Wills, T. Napier-Munn, T. Wills' Mineral Processing Technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery, Butterworth-Heinemann, 2005.

[2] M. Narasimha, A.N. Mainza, P.N. Holtham, M.S. Powell, M.S. Brennam, International Journal of Mineral Processing 133 (2014) 1.

Versão Preliminar

Simulação e validação da quebra de partículas em sistemas de cominuição utilizando o Método dos Elementos Discretos

Flávio Pereira André[1]*, Luís Marcelo Tavares[1]

*flaviopandre@metalmat.ufrj.br, bolsista de mestrado da CAPES
[1]Laboratório de Tecnologia Mineral, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
O método dos elementos discretos (DEM) consiste em uma importante ferramenta para o entendimento de diversos equipamentos e processos nas mais variadas áreas de estudo. No que diz respeito ao processamento de minérios, o DEM mostra-se bastante útil no entendimento da dinâmica de fluxos particulados em processos de transporte e cominuição. Todavia, a representação da quebra de partículas em simulações utilizando o DEM ainda apresenta diversos desafios que tangem tanto o esforço computacional demandado quanto a confiabilidade dos resultados obtidos. Este trabalho utiliza um novo modelo de quebra (*Tavares breakage model*) implementado na plataforma de simulação Rocky DEM para replicar ensaios de quebra de leito de partículas e britagem, demonstrando que o modelo é capaz de prever com acurácia resultados obtidos experimentalmente nos ensaios.
Palavras-chave: método dos elementos discretos, quebra de partículas, cominuição, Rocky DEM

Introdução

O método dos elementos discretos (DEM) é um método numérico utilizado na simulação de partículas em um meio granular através da aplicação da segunda lei de Newton e modelos de contato [1]. Devido à sua capacidade de reproduzir fluxos granulares, o DEM se tornou uma ferramenta importante no desenvolvimento de modelos mecanicistas da quebra [2], superando limitações de antigos modelos que se restringiam a certas condições operacionais e equipamentos específicos.

A extração de dados resultantes do contato entre dois elementos permite a estimativa da fragmentação de partículas em um estágio posterior à simulação. Todavia, para certos equipamentos e fluxos, a reprodução da quebra durante a simulação em elementos discretos é necessária para garantir o fluxo de partículas, uma vez que a redução do tamanho de partículas e o fluxo de partículas não podem ser desacoplados.

Diferentes abordagens para reproduzir a quebra em DEM foram propostas, como a representação de partículas como um aglomerado de partículas esféricas [3] ou poliédricas [4] ligadas entre si ou através da substituição da partícula original por sua progênie quando os esforços aplicados sobre a mesma superam a resistência máxima da partícula [5]. Todavia, essas abordagens são válidas apenas em conjunto a modelos capazes de representar as principais características e fenômenos relacionados à quebra de partículas.

O presente trabalho visa validar o resultado de simulações em DEM utilizando o denominado *Tavares breakage model*, comparando-os com resultados obtidos experimentalmente.

Materiais e métodos

Dois materiais de diferentes susceptibilidades à quebra e previamente calibrados a partir de ensaios de quebra individual de partículas com base nas equações do modelo [6] foram selecionados para simulações de ensaios de quebra de leitos de partículas não confinadas e britagem em um britador cônico em escala piloto.

Os experimentos de quebra de partículas dispostas em leitos de diferentes configurações utilizaram partículas na faixa entre 6,3 mm até 4,75 mm impactadas por uma bola de aço de 88 mm de diâmetro e 2,78 kg de massa. Diferentes energias de impacto foram aplicadas ao leito através da variação da altura de queda da bola de aço. Partículas foram dispostas ao redor de uma partícula central em configurações de 1, 2, 3 e 4 anéis (monocamada) e também em 3 e 5 monocamadas através da utilização de um papel de baixa resistência para garantir a estabilidade do leito e garantir o não confinamento das partículas. Os resultados obtidos via simulação foram comparados com resultados experimentais com base na massa de partículas quebradas, raio de captura e distribuição de tamanho dos fragmentos após o impacto.

Os experimentos de britagem envolveram partículas na faixa de tamanho de 22,4 mm até 16,0 mm alimentadas em um britador cônico de escala piloto com um ângulo de cone de 44° em relação a horizontal e manto de 150 mm de comprimento. Durante os ensaios foi de britagem foi garantida a

Versão Preliminar

operação do britador em condição afogada, com velocidade de rotação de 616 +- 5 rpm e com abertura em posição fechada (APF) de 7,6 mm. Os resultados via simulação foram comparados com resultados experimentais previamente obtidos no que diz respeito a vazão, granulometria do processo e potência consumida.

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta a porcentagem da massa quebrada, correspondente ao material que deixou a faixa de tamanho compreendida entre 6,3 mm e 4,75 mm, para simulações adotando monocamadas de partículas de minério de cobre submetidas a impactos de diferentes energias.

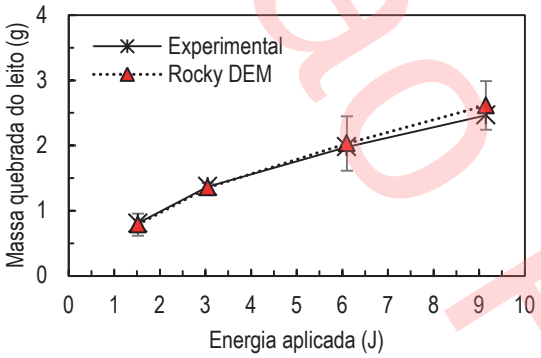


Figura 1 – Comparação da massa de partículas quebradas em experimentos e simulações em função da energia de impacto de uma bola de aço 88 mm de diâmetro em uma monocamada

A comparação entre a massa quebrada de leitos de partícula de cobre e calcário em diferentes configurações para impactos de 3,05 J é apresentado na Figura 2. Nota-se que o efeito observado experimentalmente de maior quebra de massa de materiais frágeis (calcário) foi reproduzido adequadamente nas simulações, enquanto para partículas de material mais resistente (cobre) as partículas escapam da ação da bola sem sofrerem quebra.

As simulações de britagem no britador cônico em escala piloto para o minério de cobre e calcário apresentaram boa correlação no que diz respeito à vazão apresentada pelo equipamento. Foi possível observar um aumento na vazão do equipamento em função da resistência do material à fragmentação, assim como um maior consumo energético para realização da quebra de partículas de cobre em relação a partículas de calcário. A Figura 3 apresenta o fluxo de partículas de cobre no britador.

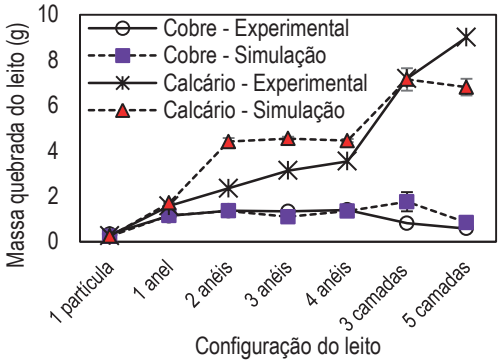


Figura 2 – Comparação da massa de partículas quebradas) em experimentos e simulações em função da configuração do leito para impactos de uma bola de aço de 88 mm de diâmetro com energia equivalente a 3,05 J

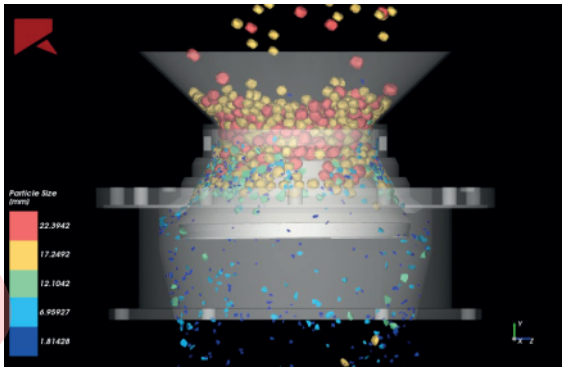


Figura 3 – Fluxo de material em um britador cônico em escala piloto com abertura em posição fechada de 7,6 mm para partículas de minério de cobre

Conclusões

Com base nas comparações nota-se que o modelo implementado no *software* Rocky DEM apresenta resultados com boa aderência com as observações realizadas experimentalmente, permitindo a utilização do modelo para representação de diversos cenários envolvendo quebra de partículas.

Agradecimentos

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

Referências

[1] N. Jiménez-Herrera, G. K. P. Barrios, L. M. Tavares, Adv. Powder Tech., 29 (2017) 692–706.
[2] N. S. Weerasekara, M. S. Powell, P. W. Cleary, *et al.*, Powder Tech., 248, (2013) 3-24
[3] D. O. Potyondy, P. A. Cundall, Inter. Journal of Rock Mech. and Mining Sciences 41 (2004) 1329-1364
[4] A. V. Potapov, C. S. Campbell, Inter. Journal of Modern Physics C, 7 (1994) 717-729.
[5] P. W. Cleary, Minerals Eng., 14 (2001) 1295–1319.
[6] R. M Carvalho, L. M. Tavares, Minerals Eng., 43-44 (2013) 91-101.

Versão Preliminar

Avaliação de softwares de simulação de processos para simulação do circuito Minas-Rio

Brena Karolyne Nunes da Rocha[1]*, Luís Marcelo Marques Tavares[1]

*brena.nrocha@metalmat.ufrj.br, bolsista de mestrado da CAPES
[1]Laboratório de Tecnologia Mineral, LTM-PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
O Projeto Minas-Rio é uma unidade de negócio da Anglo American, no qual é processado o minério de ferro itabirítico extraído da Serra do Sapo em Conceição do Mato Dentro (MG). Com o objetivo de incrementar o desempenho de seus processos, o Projeto passou a investir, com o apoio do LTM/COPPE, na utilização de plataformas de simulação para auxiliar na tomada de decisões. As plataformas usadas foram o JKSimmet, o JKMDK e o *Integrated Extraction Simulation* (IES), das quais o IES foi selecionada para ser utilizada nos próximos anos pela sua capacidade de realizar simulações das operações de forma integrada, bem como pela sua capacidade de modelar múltiplos componentes. O trabalho analisa comparativamente a aplicação dessas ferramentas, com destaque aos modelos matemáticos presentes nessas várias plataformas.
Palavras-chave: minério de ferro itabirítico, processamento mineral, simulação, IES.

Introdução

O Projeto Minas-Rio é uma unidade de negócio da Anglo American, no qual é processado o minério de ferro itabirítico extraído da Serra do Sapo em Conceição do Mato Dentro, Minas Gerais. Esse minério de ferro itabirítico é composto por múltiplos componentes, que foram denominados durante as fases de prospecção de Canga, IF, IFX, Tipo 3 e Tipo 4, cuja blendagem compõe a alimentação da usina de beneficiamento. O processamento consiste das etapas de cominuição, por britadores de mandíbulas e grelhas, britadores cônicos e peneiras, prensas de rolos, moinhos de bolas e hidrociclones, seguido por deslamagem em duplo estágio, flotação, remoagem em moinhos verticais, espessamento, bombeamento por 529 km de mineroduto e separação sólido-liquido para embarque marítimo, com capacidade para produção de 26,5 milhões de toneladas por ano de pellet feed [1]. A cominuição é a etapa que envolve maior consumo energético e que se caracteriza por baixa eficiência operacional, representando, normalmente, o maior custo no tratamento de minérios. Para reduzir as estatísticas sobre o elevado consumo energético das práticas de cominuição existem duas alternativas: introdução de novas tecnologias e melhoria incremental nas tecnologias aplicados nas práticas operacionais [2]. Portanto, com o objetivo de incrementar o desempenho de seus processos, o Projeto Minas-Rio investiu nos seguintes softwares de simulação: o JKSimMet, o JKMDK e, mais recentemente, o *Integrated Extraction Simulation* (IES). O trabalho analisa comparativamente e trata da validação da aplicação dessas ferramentas.

Materiais e métodos

O JKSimMet é um software comercial desenvolvido pelo JKTech, o qual é ligado ao Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre (JKMRC). É uma ferramenta que permite ao usuário fazer a reconciliação de balanços de massas, o ajuste de parâmetros de modelos matemáticos, bem como a simulação de circuitos de britagem, moagem e classificação. A Figura 1 ilustra a interface do JKSimMet.

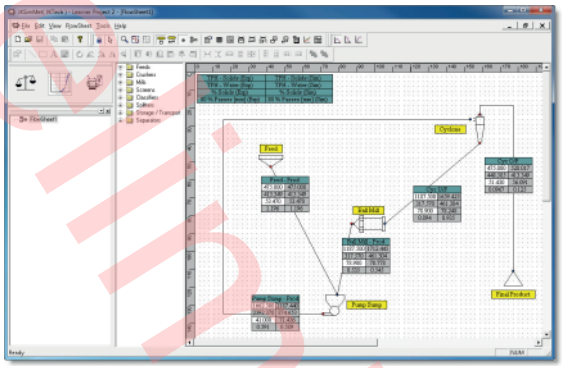


Figura 1 – Exemplo de interface do JKSimMet

O JKMDK (Model Developers Kit) é um software baseado em plataforma Excel®, desenvolvido pelo Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre (JKMRC). Ele contém diversos dos modelos já disponíveis no JKSimMet, mas também contém modelos adicionais. A Figura 2 ilustra uma interface do software.

Versão Preliminar

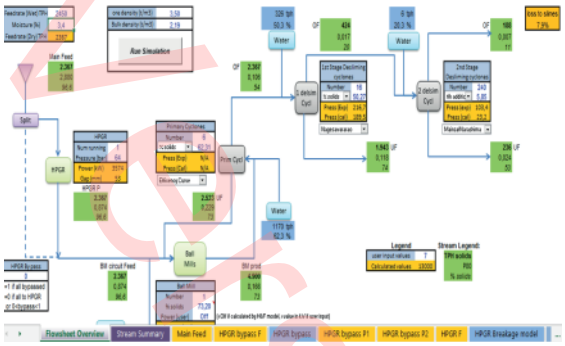


Figura 2 – Exemplo de interface do JKMDK

Por fim, o IES foi desenvolvido a partir da parceria entre o JKMRC, o CRC-ORE, e a AMIRA. Distinto daqueles já mencionados, ele não é instalado na estação de trabalho do usuário e as simulações são realizadas na nuvem, que também armazena os dados. Assim, utilizando ferramentas modernas de armazenamento e processamento em nuvem, ele se diferencia dos demais por rodar dentro do ambiente de internet browser. O software é projetado para discriminar os diferentes componentes litológicos e mineralógicos do minério, permitindo a integração da simulação das operações que vão desde o desmonte, a cominuição, a classificação, até a concentração física ou flotação (Figura 3).

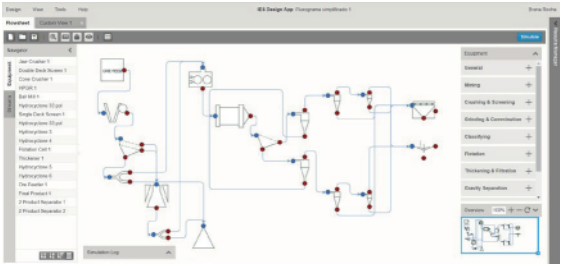


Figura 3 – Exemplo de interface do IES

Resultados e discussão

Para selecionar a ferramenta de simulação que melhor se adequa ao Projeto Minas-Rio foi realizada uma análise comparativa entre as plataformas usadas. Os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 1, onde, apesar dos três softwares apresentarem aplicações semelhantes, como a simulação de circuitos de cominuição e classificação, apresentam diferentes vantagens e desvantagens, como, por exemplo, a realização de reconciliação do balanço de massa realizado somente pelo JKSimMet, enquanto que simular discriminando múltiplos componentes é possível somente no IES.

Tabela 1. Análise comparativa das ferramentas de simulação.

Plataforma	Aplicações	Vantagens	Desvantagens
JKMDK	Desenvolvimento de modelos matemáticos Simulação de circuitos de cominuição e classificação	Baseado em plataforma Excel Contém modelos presentes no JKSimMet e modelos adicionais Circuito Minas-Rio já implementado	Não é comercial Não faz reconciliação de balanço de massa
JKSimMet	Reconciliação de balanços de massas Ajuste de parâmetros de modelos matemáticos Simulação de circuitos de beneficiamento mineral	Reconciliação de balanços de massas É um software comercial	Acesso ao software através de chaves físicas
IES	Simulação de operações de desmonte e beneficiamento mineral	Simulação e armazenamento de dados em nuvem Durante as simulações, discriminação de diferentes componentes litológicos e mineralógicos do minério Integração entre as simulações de desmonte e beneficiamento mineral	Não faz reconciliação de balanço de massa

O JKMDK é vantajoso por apresentar as operações do Minas-Rio já implementadas, porém, houve mudanças no circuito, e a implementação de modelos customizados ficou comprometida. Nesse caso, como o Projeto visa a simulação completa da usina e também observar seu comportamento ao processar minérios com propriedades distintas, o IES é a plataforma que atende essas necessidades. Portanto, o IES foi selecionado para ser utilizado nos próximos anos pela sua capacidade de realizar simulações das operações de forma integrada, bem como pela sua capacidade de modelar múltiplos componentes. Porém, por ainda não apresentar o módulo de balanço de massa disponível, será utilizado concomitantemente ao JKSimMet para a reconciliação do balanço de massa.

Conclusões

Para melhorar sua operação e se tornar mais competitivo no mercado, o Projeto Minas-Rio investiu em pesquisa para identificar formas de incrementar seu processo, o qual utilizou como ferramenta as plataformas de simulação. A partir da revisão sobre algumas das plataformas disponíveis, observou-se que o IES é o software que pode trazer maiores benefícios devido à sua capacidade de modelar múltiplos componentes e também de simular todas as etapas da operação de forma integrada.

Agradecimentos

À Anglo pelo incentivo à pesquisa e à CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

[1] TURRER, H. D. G. et al. Desempenho no Processamento Mineral de Dois Tipos de Itabiritos da Serra do Sapo. ABM Week, p. 376–384, 2015.

[2] NAPIER-MUNN, T. J. et al. Mineral Comminution Circuits - Their Operation and Optimisation. p. 413, 1996.

Versão Preliminar

Avaliação do índice de moabilidade de Bond para misturas artificiais de cimento

Vitor de Oliveira Andrade[1]*, Luis Marcelo MarquesTavares[1]
*vitoroandrade@poli.ufrj.br, aluno de mestrado
[1]Laboratório de Tecnologia Mineral, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
A utilização de *fillers* na indústria cimenteira se tornou uma prática recorrente na busca por redução de custos de produção e, dessa forma, diferentes rotas de processamento podem ser utilizadas. As interações e efeitos da intermoagem no produto das misturas, no consumo energético e comportamento de cada um dos componentes têm sido objeto de diferentes estudos. Este trabalho apresenta os resultados dos ensaios de moabilidade para misturas artificiais de cimento variando sua composição de 5 a 35% de calcário (calcítico/dolomítico) em massa. Os resultados mostram que, para as misturas estudadas, não foram observadas diferenças significativas em comparação à moagem dos componentes individuais seguida de mistura, isto é, a estimativa do consumo energético para ambos os casos foi similar. Análises de composição ainda são necessárias para verificar o efeito nos componentes presentes no produto final.
Palavras-chave: moagem, multicomponente, *Bond Work Index*, moabilidade, cimento

Introdução

Na indústria cimenteira, o uso de *fillers* na produção de cimento possibilitou a utilização de duas diferentes rotas de processamento: a moagem em separado de cada componente e a moagem dos componentes na forma de mistura (intermoagem).

O entendimento de como ocorre a interação entre os diferentes componentes e os efeitos resultantes durante a moagem em mistura ainda não são completamente entendidos. Misturas contendo diferentes materiais e diferentes composições resultam em interações que podem implicar em alterações desde o comportamento e a composição da mistura no interior do moinho [1], no consumo energético da moagem em mistura [2] nas propriedades e características dos componentes da moagem [3]. Assim, a composição ideal do cimento, isto é, a percentagem ótima de *fillers* (tanto para o processo quanto para as propriedades do produto final), pode variar de acordo com o material utilizado.

Este trabalho tem como objetivo contribuir no entendimento da moagem multicomponente, por meio da avaliação o consumo energético da moagem em mistura e individual de cimento com diferentes proporções de *fillers* bem como as características do produto gerado.

Materiais e métodos

As composições estudadas tratam de misturas artificiais de clínquer/gesso/calcário (calcítico e dolomítico). Os componentes foram recebidos separados, isto é, nas suas formas individuais. Foram realizadas etapas de britagem, classificação e homogeneização para adequar os componentes à granulometria necessária para o ensaio de moabilidade. As análises granulométricas de cada componente foram realizadas utilizando peneiramento a seco. Os ensaios de moabilidade foram realizados utilizando equipamentos e seguindo os padrões estabelecidos para o ensaio.

Foram avaliados o consumo energético dos componentes individuais e de misturas variando de 5 a 35% em massa de calcário. Foi realizada uma comparação entre a média ponderada da moagem dos componentes individuais e os resultados da intermoagem utilizando a equação:

$$WI_{pond} = f_{calc} * WI_{calc} + f_{clin} * WI_{clin}, \quad \text{Eq. 1}$$

na qual: *f* = fração mássica dos componentes da mistura, *WI* = o índice de moabilidade de Bond e os subscritos "pond", "calc" e "clin" representam respectivamente, a média ponderada, calcário e clínquer.

Resultados e discussão

Os resultados dos ensaios individuais e em mistura para ambos calcários se encontram nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1- Resultados dos ensaios de moabilidade dos componentes individuais

Composição	Wi de Bond (kWh/t)		Média
Clínquer e Gesso	14,64	13,51	14,08
Calcário Calcítico	10,32	10,07	10,20
Calcário Dolomítico	11,85	12,12	11,99

Versão Preliminar

Tabela 2 – Resultados dos ensaios de moabilidade em mistura

Fração Mássica de Calcário	Índice de Moabilidade de Bond - Calcário Calcítico (Misturas)	Índice de Moabilidade de Bond - Calcário Dolomítico (Misturas)
0,05	14,08	14,08
0,10	14,13	14,39
0,15	13,73	13,90
0,20	13,86	13,88
0,25	13,25	14,32
0,30	13,28	13,80
0,35	12,29	13,33

É possível observar que à medida que a fração mássica de calcário da alimentação da mistura aumenta ocorre uma redução do WI de Bond, sendo verificada a tendência a se aproximar do valor de WI dos componentes individuais.

A Figura 1 apresenta a evolução dos valores de WI das misturas com a fração mássica de calcário (dolomítico em vermelho e calcítico em azul), bem como o resultado da média ponderada (linhas tracejadas) dos valores das misturas. É possível observar que os pontos experimentais povoam a região próxima à linha da média ponderada das misturas, indicando que a diferença entre ambos não é muito significativa.

A Figura 2 apresenta a evolução das distribuições granulométricas com o aumento no teor de calcário (dolomítico) nas misturas. É possível observar um afinamento da granulometria à medida que o teor de calcário aumenta. Comportamento similar foi observado para as misturas de calcário calcítico.

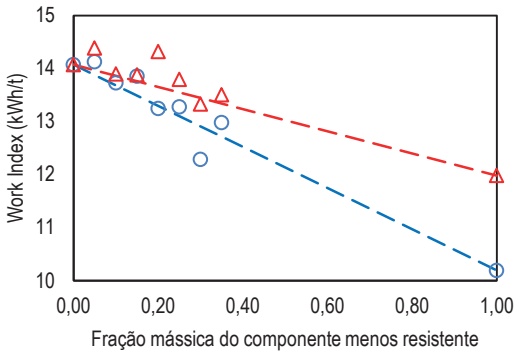


Figura 1 – Evolução dos índices de moabilidade de Bond com a variação na fração mássica de calcário na alimentação das misturas

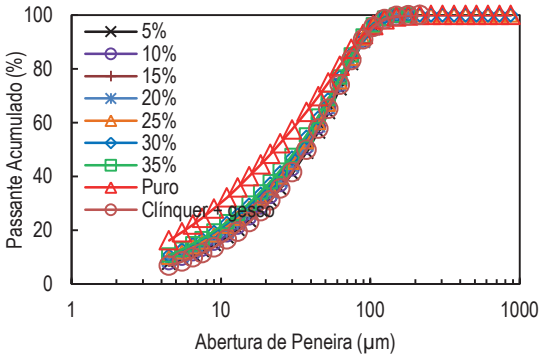


Figura 2 – Distribuições granulométricas dos produtos das misturas contendo diferentes frações mássicas de calcário dolomítico

Conclusões

Os resultados mostram que para as misturas estudadas, em termos de consumo energético, não há diferenças significativas entre a intermoagem e moagem separado. Além disso observa-se um afinamento da granulometria do produto à medida que o teor mássico de calcário na alimentação da mistura é elevado.

Agradecimentos

Os autores agradecem à InterCement pelo financiamento do projeto e ao CNPq pela bolsa.

Referências

[1] D. W. Fuerstenau, K. S.Venkataraman, 1988, "The comminution of multicomponent feeds under batch and locked-cycle conditions: Kinetics, simulation and energy distribution". *International Journal of Mineral Processing*, v. 22, pp. 105–118.

[2] L. M. Tavares, R. D. C. Kallemback, 2013, "Grindability of binary ore blends in ball mills". *Minerals Engineering*, v. 41, pp. 115–120.

[3] D. Yan, R. Eaton, 1994, "Breakage properties of ore blends". *Minerals Engineering*, v. 7, pp. 185–199.

Versão Preliminar

Estudo dos perfis de pressão de HPGR piloto utilizando a modelagem dinâmica multicorpos no método dos elementos discretos

Victor Alfonso Rodriguez*, Luís Marcelo Tavares Marques

*victoralfonso@metalmat.ufrj.br, bolsista de Doutorado da CAPES
Laboratório de Tecnologia Mineral, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
No processamento mineral, a cominuição é a etapa responsável pelo maior consumo energético e baixas eficiências. A prensa de rolos de alta pressão (HPGR) é um equipamento que vem resolvendo esses problemas na cominuição, principalmente por sua alta eficiência comparada com britadores e moinhos convencionais, pela sua alta capacidade de moagem e potencial de aumentar a recuperação de metais de interesse em operações posteriores. Simulações utilizando o método dos elementos discretos (DEM) tem contribuído extensamente no entendimento e otimização dessas operações. Particularmente, a abordagem de modelagem dinâmica multicorpos acoplada (MBD) com o DEM tem descrito adequadamente o desempenho do HPGR em escala de laboratório. No presente trabalho, resultados importantes são apresentados utilizando este acoplamento em escala piloto, principalmente no estudo dos perfis de pressão gerados ao longo dos rolos em função de condições operacionais variadas, como velocidade, taxa de alimentação e condição de desgaste dos rolos.

Palavras-chave: Métodos elementos discretos, simulação, HPGR, dinâmica multicorpos

Introdução

Nas últimas décadas, grandes avanços foram realizados na operação e seleção de equipamentos de cominuição. Particularmente, o HPGR patenteado por Prof. Klaus Schönert [1], vem se destacando pela alta eficiência e altas razões de redução. O equipamento consiste em dois rolos, um fixo e outro móvel. Este último se move por meio de um sistema hidráulico composto por um fluido compressível (N2) e um fluido incompressível (óleo), que possibilita a geração de pressões até de 150 Bar.

O HPGR teve uma rápida aceitação na indústria mineral, dificultando o desenvolvimento de modelos e estudos detalhados para melhorar seu rendimento em escala industrial [2]. Dessa maneira, alguns modelos fenomenológicos, [3] e [4], são baseados em hipóteses não previamente validadas. Um exemplo disso é o perfil de pressão gerado. Morrell [4], no seu equacionamento, divide em três regiões de quebra: pré-britagem, periférica e central, enquanto Casali [3] discretiza o rolo longitudinalmente em um número de blocos, de maneira que em cada bloco é aplicada uma força de compressão diferente.

Desde a década de 1990, o DEM vem sendo utilizado para o entendimento da dinâmica e quebra de material particulado [5]. O método utiliza a segunda lei de Newton para descrever o movimento das partículas e um modelo de contato para o cálculo das interações. No caso do HPGR, devido à influência do sistema hidráulico, o DEM não possui a capacidade para descrever a dinâmica dos rolos. Barrios e Tavares [6] acoplaram o DEM ao MBD em um HPGR em escala de laboratório. Segundo os autores o acoplamento respondeu bem à dinâmica apresentada no equipamento. No presente trabalho foi implementado esse acoplamento para descrever o perfil de compressão em um HPGR escala piloto, encontrando resultados promissores para validar hipóteses da modelagem fenomenológica.

Materiais e métodos

O material simulado corresponde a minério de ferro cujos parâmetros utilizados foram: coeficiente de Poisson igual a 0,25, Módulo de cisalhamento $1{,}6 \times 10^7$ Pa e massa específica igual à 5070 kg/m^3. Os coeficientes de restituição, atrito estático e atrito de rolamento foram 0,3, 0,4 e 0,15 respectivamente para o contato rolo-minério. Utilizou-se o software EDEM 2018 da DEM Solutions. Este software oferece a possibilidade de utilizar partículas inquebráveis e partículas que quebram uma vez que são submetidas a uma determinada energia. Nessa última, uma vez que quebram são substituídas por partículas de menor tamanho com as mesmas propriedades intrínsecas. Este modelo é chamado de *particle replacement model* (PRM)[6].

Versão Preliminar

Foram realizadas simulações com cada tipo de partícula para verificar seu efeito no perfil de pressões. Para partículas inquebráveis foram utilizados dois tamanhos (8 e 4 mm), a fim de aumentar o empacotamento dentro da zona de compressão. No caso de PRM, partículas de 10 mm foram utilizadas. Para a calibração da energia de fratura foram comparadas curvas esforço-deformação entre ensaios de compressão de leitos e simulado pelo DEM.

A geometria do HPGR piloto foi fornecida pela Vale. Os rolos possuem 1 m de diâmetro e 0,32 m de largura, com pinos de 5 mm de diâmetro e 5 mm de altura. A velocidade de rotação dos rolos corresponde a 4,2 rpm, característica de operações industriais. Tendo em vista que em operação evidencia-se um desgaste preferencial no centro dos rolos, no modelo 3D simulado foi representado esse desgaste de 5 mm para estudar o seu efeito no perfil de compressão. As características do sistema hidráulico utilizado são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições operacionais prensa piloto

Pressão (bar)	Vel. rolos (rpm)	Abertura Op. (mm)	Capaci-dade Exp. (t/h)	Potência Exp. (kW)	Energia Esp. (kWh/t)
8,20	4,2	19,3	20,6	10,8	0,52

Resultados e discussão

Os resultados mostraram uma boa correlação entre as curvas esforço-deformação dos ensaios experimentais e simulados, mostrando a capacidade do PRM para descrever a energia de fratura e rigidez das partículas. Uma simulação DEM é apresentada na Figura 1.

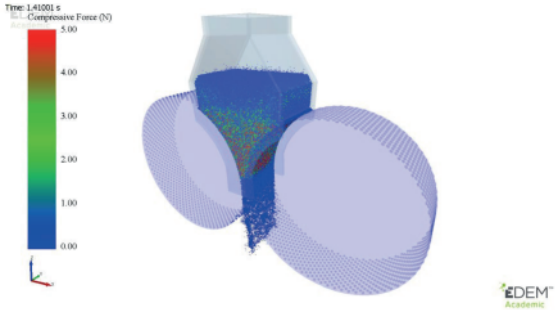


Figura 1. Simulação DEM-MBD de HPGR escala piloto.

Na Figura 2 são apresentados os perfis de pressão no longo do rolo. Pode-se observar uma maior pressão em simulações DEM utilizando o MBD. Isso devido à capacidade de deformação dessas partículas uma vez que são submetidas a um esforço de compressão. Do mesmo modo, o perfil pressão para rolos sem desgaste apresenta uma maior força no centro do rolo tanto para partículas inquebráveis como para o PRM. A diferença dos rolos desgastados, onde a maior pressão é preferencial em um lado dos rolos. Essa é uma informação importante para alimentar os modelos fenomenológicos e melhorar suas predições de prensagem.

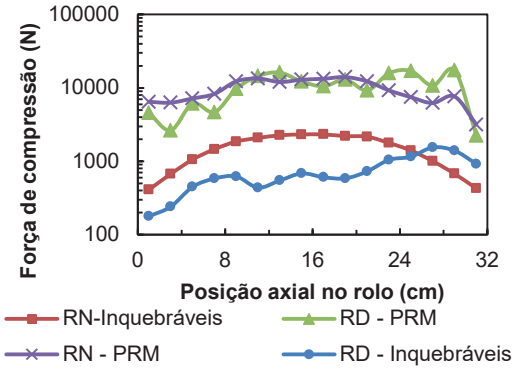


Figura 2. Variação da força de compressão no eixo axial dos rolos novos (RN), desgastados (RD), com partículas inquebráveis e partículas quebrando com o PRM.

Conclusões

O DEM se apresenta como uma importante ferramenta para o estudo dos mecanismos de ação nos processos de cominuição. Particularmente, o DEM acoplado com o MBD consegue descrever a dinâmica do HPGR, mostrando a distribuição da força de compressão no longo do rolo. O trabalho evidenciou uma diferença significativa no perfil de forças para rolos novos e desgastados.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), cód. 001.

Referências

[1] K. Schönert, "A first survey of grinding with high-compression roller mills," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 22, no. 1–4, pp. 401–412, 1988.

[2] S. Rashidi, R. K. Rajamani, and D. W. Fuerstenau, "A review of the modeling of high pressure grinding rolls," *KONA Powder Part. J.*, vol. 2017, no. 34, pp. 125–140, 2017.

[3] M. Torres and a. Casali, "A novel approach for the modelling of high-pressure grinding rolls," *Miner. Eng.*, vol. 22, no. 13, pp. 1137–1146, 2009.

[4] S. Morrell, W. I. L. Lim, F. Shi, and L. Tondo, "Modelling of the HPGR crusher," *Comminution Pract.*, vol. 700, pp. 117–126, 1997.

[5] N. S. Weerasekara *et al.*, "The contribution of DEM to the science of comminution," *Powder Technol.*, vol. 248, pp. 3–4, 2013.

[6] G. K. P. Barrios and L. M. Tavares, "A preliminary model of high pressure roll grinding using the discrete element method and multi-body dynamics coupling," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 156, pp. 32–42, 2016.

Versão Preliminar

Implementação de sistema supervisório para o controle e aquisição de dados de uma planta piloto de moagem

Rômulo Costa de Holanda[1]*, Rodrigo Magalhães de Carvalho [1]

*romuloholanda@eq.ufrj.br, estagiário
[1]Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM), PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
O desenvolvimento de sistemas de supervisão e controle permite a operação de um dado processo dentro de um regime estipulado pelo operador, dado que a dinâmica entre as variáveis do processo seja bem definida e caracterizada. Sistemas de controle permitem definir valores constantes de operação para variáveis de interesse, que possuam um papel importante dentro da fenomenologia da operação. No sistema de moagem de moinho de bolas é crucial controlar a taxa de alimentação mássica de sólidos dentro do moinho, assim como acompanhar a evolução da massa de minério (*hold-up*) contida em cada um dos equipamentos presentes no sistema. Para tal foi desenvolvido um sistema supervisório para o controle e monitoramento da operação de um circuito de moagem de bolas em escala piloto. O sistema vem permitindo a produção, com grande eficiência e dentro de especificações estritas de granulometria, de produtos de moagem de insumos de cimento, o que permitirá o melhor entendimento e dimensionamento de um circuito de moagem em escala industrial capaz de realizar a mesma tarefa.
Palavras-chave: Instrumentação, Controle de Processos, Cominuição, Moinho de Bolas.

Introdução

As questões envolvidas no processamento do cimento Portland, seja pela moagem em conjunto ou em separado do clínquer com seus aditivos, e a não clareza em torno da possibilidade da substituição de material cimentícios por calcários de diferentes tipos, tornam necessário investigar a moagem em separado e em conjunto de clínquer/gesso e fíleres calcários [1]. O presente trabalho tratou do desenvolvimento e implementação de um sistema de monitoramento e controle do circuito de moagem a seco em escala piloto do Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM).
Os dados obtidos do sistema permitirão avaliar a viabilidade técnica e financeira das diferentes misturas obtidas em laboratório, com granulometria controlada, para a sua subsequente utilização para a cimentação de poços de petróleo.

Materiais e métodos

a) Circuito de moagem

O circuito de moagem do LTM inclui um alimentador vibratório (taxas de 50 a 700 g/min), moinho de bolas de 30x30cm dotado de grelha com área aberta de mm², aeroclassificador de primeira geração (com tamanhos de corte entre 200 e 40 micrometros) e um transportador helicoidal para recirculação do produto grosso do classificador (Figura 1).

b) Sistema supervisório

Utilizou-se o software de automação *LabVIEW*® [2] para implementação do sistema de monitoramento e controle do circuito de moagem. Sinais das células de carga são adquiridos pelo equipamento SCXI1000, que os envia para o sistema supervisório via conexão USB (Figura 2).

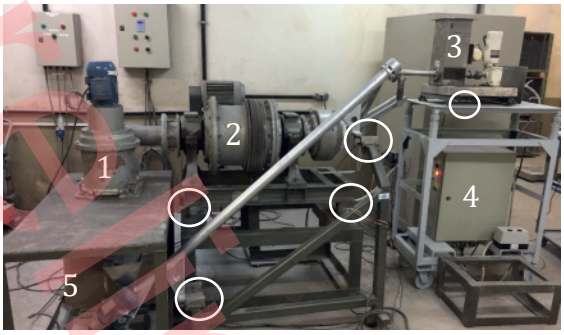


Figura 1: Circuito de moagem*: 1 – Classificador, 2 – Moinho, 3 – Alimentador vibratório, 4 – Painel de controle do alimentador, 5 – Câmera de poeira para coleta de produto. Os círculos indicam algumas das células de carga do sistema.*

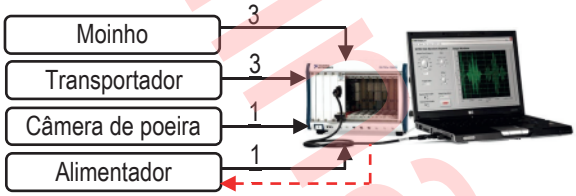


Figura 2: SCXI1001 e encaminhamento de sinais para o software LabVIEW. As setas em preto representam os sinais, os números, a quantidade de células de carga. A seta em vermelho indica o envio de voltagem para o painel de controle do alimentador.

c) Experimentos validação do sistema

Caso 1: Controle de vazão do alimentador

Optou-se pelo controle Proporcional e Integral (PI) para o controle da taxa de descarga do alimentador (k igual a 5,4 e τ igual a 6). A calibração do controlador foi realizada com testes de degrau no set-point da taxa de descarga respeitando os limites operacionais do equipamento. Amostragens foram realizadas a cada cinco minutos para aferição da taxa de descarga. O material utilizado foi um minério de ferro (<75 µm).

Caso 2: Aferição do *hold-up* no transportador e no moinho

Foram realizados ensaios individuais de alimentação de partículas de calcário calcítico (<400µm) em circuito aberto para cada equipamento (Transportador e Moinho de Bolas), registrando a quantidade de material descarregado em uma balança conectada ao sistema supervisório e bem como a massa total dos equipamentos.

Caso 3: Teste em circuito fechado

Foi realizada a moagem da amostra de calcário calcítico (<400µm) em circuito fechado com monitoramento da taxa de alimentação, massas de *hold-up* no transportador e moinho bem como a massa acumulada de produto final do circuito.

Resultados e discussão

Caso 1

O resultado de um ensaio realizado no Caso 1 é mostrado na Figura 3. É observado que a taxa de descarga responde com dinâmica de primeira ordem. Adicionalmente, a oscilação do sistema vibratório é transmitida para a célula de carga resultando em variabilidade na medição da quantidade de minério no silo, que por sua vez, aparece na taxa de descarga. Entretanto, observa-se que o sistema dotado do controle PI (valores) respondeu adequadamente aos degraus, atingindo o set-point em aproximadamente 50 segundos.

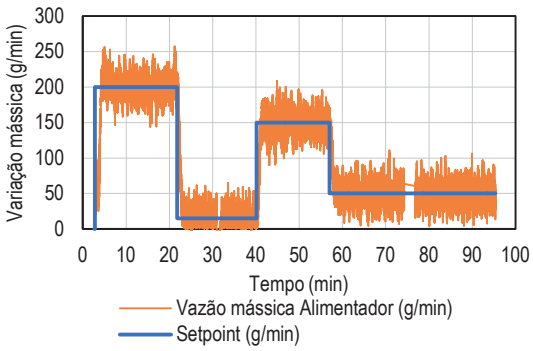


Figura 3: Set-point e variação mássica do alimentador

Para o transportador foi possível encontrar uma correlação do tipo potência entre a hold-up (M - kg) e a taxa de descarga (W – g/min) ($W=1{,}9809M^{17{,}782}$) com $R^2=0{,}9923$. A resposta do sistema é apresentada na figura 4 para diferentes valores taxa de alimentação. sendo necessários doze minuto até que haja saída de material do transportador.

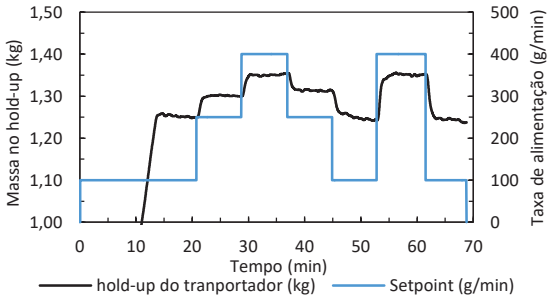


Figura 4: Set-point e *hold-up* do transportador

No caso do moinho, iniciou-se a moagem com 3,2 kg da amostra de calcário. Para uma taxa de alimentação constante de 150 g/min, o regime estacionário foi alcançado após 25 minutos de moagem, atigino um hold-up de 5,5 kg.

Caso 3

Nos ensaios com o circuito fechado, com alimentação nova igual a 125 g/min, o sistema atingiu regime estacionário após 150 minutos de operação, evidenciando a dinâmica lenta neste tipo de processo.

Conclusões

O sistema de controle PI do alimentador respondeu ao *set-point* fornecido pelo operador.

Encontrou-se um modelo de potência que relaciona a taxa de descarga ao *hold-up* do transportador para o calcário calcítico. A operação do moinho em circuito aberto resultou em *hold-up* constante.

O sistema de monitoramento permitiu acompanhar a operação em circuito fechado e identificar o momento do no qual a operação entrou em regime estacionário.

Referências

[1] TAVARES, L.M.; KALLEMBACK, R.D. Grindability of binary ore blends in ball mills. Minerals Engineering. 2013, p. 115-120.

[2] AUSTIN, L. G., CONCHA, F. A. Diseño y Simulación de Circuitos de Molienda y Classificación. 1993.

Versão Preliminar

Versão Preliminar

ANAIS DA 5ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2019

Processamento Termomecânico e Engenharia Microestrutural

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Quantificação da fração volumétrica da região interdendrítica de aço HP modificado ao Nb

Matheus Marins Gonzaga[1]*, Leonardo Sales Araújo[1], Renato Affonso de Lima[1]

*gonzagamm97@poli.ufrj.br, bolsista de IC da SIGITEC
[1]Laboratório de Propriedades Mecânicas, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
A simulação computacional é uma ferramenta poderosa para a predição de fases em tubos de aço HP fundidos por centrifugação. No entanto, heterogeneidades composicionais decorrentes do processo de solidificação, como a segregação de elementos, dificultam a modelagem do comportamento real da liga. Uma solução para esse problema é o uso da equação de Scheil, que descreve a formação de fases ao longo da solidificação de um material. Este trabalho utiliza um método de análise de imagem em amostras de aço HP para verificar essa hipótese.
Palavras-chave: aço HP, segregação, Scheil, análise de imagem.

Introdução

Tubos de aço HP centrifugados são utilizados em fornos de reforma catalítica para produção de gás hidrogênio, usado no refino de petróleo[1]. Durante o processo de solidificação da liga, ocorrem a segregação de elementos por difusão e a formação de estruturas dendríticas. Como resultado, a microestrutura dos aços HP se divide em duas regiões: a dendrítica e a interdendrítica.

A simulação computacional é uma importante ferramenta no estudo do comportamento das ligas, porém ela normalmente não considera o efeito da segregação. Através do uso da equação de Scheil, que correlaciona a temperatura do material com a formação de fases sólidas, é possível simular o processo de solidificação e quantificar a fração da microestrutura a que corresponde cada região.

Este trabalho utiliza uma técnica de processamento de imagem verificar esse método.

Materiais e métodos

Para a realização deste trabalho, duas amostras de uma liga "A" de aço HP sem tempo de serviço prévio, cuja composição está descrita na Tabela 1, foram submetidas a ataques com solução de água régia com diferentes durações (2 e 5 min), para destacar as regiões microestruturais afetadas pela segregação.

Tabela 1 – Porcentagem em peso dos principais elementos da liga A

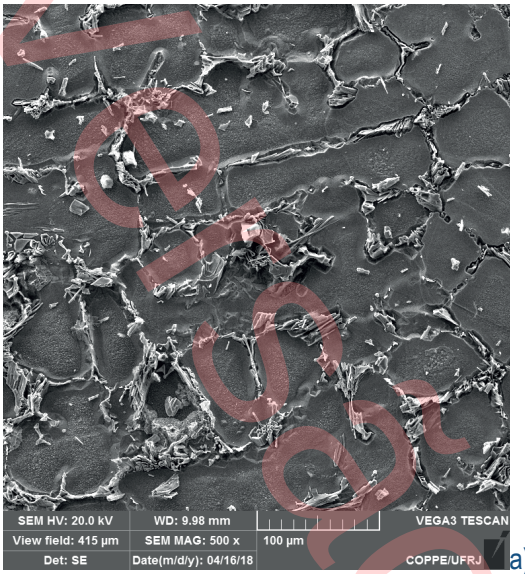
Liga	C	Cr	Ni	Si	Nb	Ti	Fe
A	0,52	27,1	34,6	1,0	0,8	0,03	bal[S]

Em cada uma das amostras, foram obtidas 5 imagens de MEV das superfícies atacadas, no modo de elétrons retroespalhados e com aumento de 1000 vezes, para que pudesse ser feita a quantificação das regiões interdendríticas na microestrutura do aço. O método de quantificação utilizado consistiu na sobreposição de uma malha de 1024 pontos sobre as imagens e na contabilização de quantos desses pontos se localizavam sobre a região-alvo, de acordo com a norma ASTM E562–11[2]. A partir dessa contagem, foi calculada a porcentagem de área da microestrutura ocupada pela região interdendrítica. Esse dado foi, então, comparado com o obtido pela simulação no software Thermo-Calc®, versão 2017b, através do diagrama de Scheil. A base de dados utilizada foi a TCFE8.

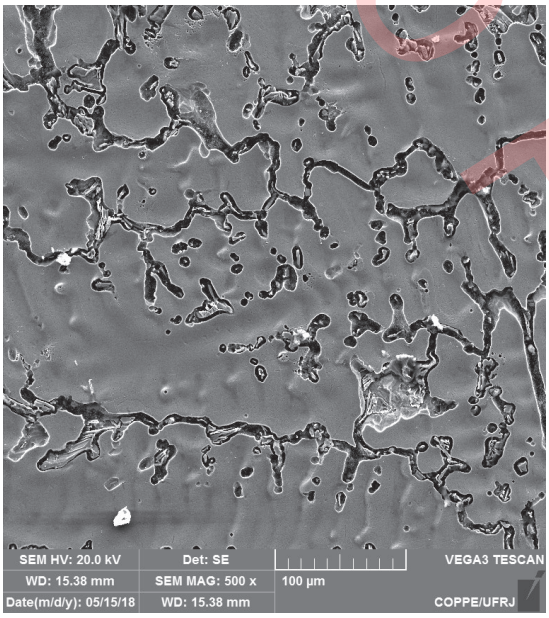
Resultados e discussão

Os ataques com solução de água régia apresentaram resultados bem distintos. Enquanto a contagem de pontos após o ataque de 5 minutos resultou em uma porcentagem de região interdendrítica de 56,33%, no ataque de 2 minutos foram contabilizados apenas 34,86%. Como demonstram as Figuras 1a e 1b, abaixo, o ataque de 5 minutos destacou de forma mais clara as regiões afetadas pela segregação de elementos, enquanto o de 2 minutos não conseguiu evidenciá-las tão bem. Portanto, os dados obtidos a partir do ataque de 5 minutos se mostram mais confiáveis.

Os dados obtidos na simulação corroboram com essa afirmação, pois o diagrama de Scheil para a composição da liga A, demonstrado na Imagem 2, apontou uma fração de aproximadamente 50% de região interdendrítica, identificada como toda a fração após a solidificação da matriz austenítica (linha vermelha). Esse valor é compatível com o contabilizado para o ataque de 5 minutos.



a)



b)

Figura 1 - a) ataque de 5 minutos; 1b) ataque de 2 minutos

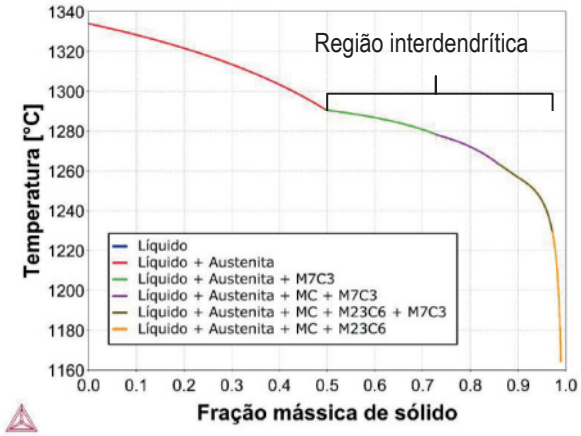


Figura 2 - Diagrama de Scheil para a liga A

Conclusões

O ataque com solução de água régia foi efetivo para destacar as regiões afetadas pela segregação. Contudo, ficou evidente que há uma duração de ataque mínima para que uma boa visualização fosse possível. Para isso, uma duração de 5 minutos se mostrou adequada.

O método de análise de imagem através da contagem de pontos resultou em uma medição de 56,33% de região interdendrítica, bem próximo ao valor obtido pela simulação com a equação de Scheil, de aproximadamente 50%.

Para a análise de outras composições de aço HP, a combinação do ataque ácido com o método da malha de pontos pode ser utilizada para quantificar a fração da microestrutura que é ocupada pela região interdendrítica.

A equação de Scheil se mostrou efetiva em representar a segregação de elementos na microestrutura, o que pode ser usado para aumentar a representatividade de futuras simulações.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Petrobras pelo apoio financeiro ao projeto e à ENGEMASA pelo material fornecido. Agradecem também a todos os alunos, professores e técnicos do DEMM-UFRJ que possibilitaram a realização deste trabalho.

Referências

[1] K.C. Fernandes, Análise microestrutural do aço HP modificado ao Nb em diferentes condições de envelhecimento, UFRJ/Escola Politécnica, 2013

[2] ASTM International. ASTM E562-11 Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count. West Conshohocken, PA; ASTM International, 2011. doi: https://doi-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/10.1520/E0562-11

Versão Preliminar

Estudo preliminar da sinterização de liga Al-Si hipereutética comercial (Alumix-231) para produção de compósitos de matriz metálica por metalurgia do pó

Anderson de Farias Pereira[1]*, Bojan Marinkovic[2] e Paula Mendes Jardim[1]
*afpereira@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado (CNPq)
[1]Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos, PEMM/COPPE/UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ
[2]PUC-Rio, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Resumo
Compósitos de matriz metálica (MMC), especialmente os baseados em alumínio, são de grande interesse para as áreas automotiva e aeroespacial por apresentarem boas propriedades mecânicas e baixa densidade. Dentre estes, ligas Al-Si são de interesse na fabricação de engrenagens e componentes estruturais por metalurgia do pó com elevada resistência ao desgaste. Este trabalho se propõe ao estudo da sinterização de uma liga comercial Al-14Si-2,5Cu-0,5Mg (hipereutética e endurecível por precipitação) visando a otimização de suas propriedades mecânicas. O material foi analisado via difração de raios X (DRX) nas condições como recebido (pó), sinterizado, solubilizado e envelhecido e sua microestrutura foi analisada via microscopia eletrônica de varredura (MEV).
Palavras-chave: metalurgia do pó, sinterização, Al-Si, MEV.

Introdução

Alumix-231 é uma liga Al-Si hipereutética com pequeno teor de Cu e Mg (Al-14Si-2,5Cu-0,5Mg) desenvolvida recentemente pela *Ecka Granules* [1]. Alguns trabalhos a respeito da otimização das propriedades mecânicas dessa liga mostraram ser possível atingir valores de resistência mecânica de cerca de 330 MPa a partir da realização de tratamento de envelhecimento por precipitação [2], além de apresentar baixo valor de coeficiente de expansão térmica (< $16{,}5 \times 10^{-6}$ K^{-1}) e ser possível de ser produzida via rota de processamento por metalurgia do pó [3] (o que permite a fabricação de ligas hipereutéticas com partículas finas de Si – promovendo boa usinabilidade e alta resistência ao desgaste comparado ao material fundido – além de ser de mais fácil utilização como matriz em MMC [1]).

Este trabalho tem como objetivo o estudo preliminar do processo de sinterização da liga Alumix-231, para utilização desta como matriz em compósito, de modo a otimizar suas propriedades mecânicas tomando como base a rota de processamento sugerida por Heard *et al*. [2].

Materiais e métodos

O material utilizado nesse estudo foi a liga comercial Alumix-231 (*Ecka Granules*) e a rota de processamento e sinterização foi baseada na reportada por Heard *et al*. [2] para otimização das propriedades mecânicas da liga. A prensagem do corpo-verde foi realizada em prensa hidráulica uniaxial utilizando pressão de 600 MPa. A sinterização foi realizada em forno tubular sob vácuo. O material foi aquecido a uma taxa de 10°C/min até 400°C, sendo mantido nesta temperatura por 20 minutos (para remoção do lubrificante presente no material comercial). Posteriormente, foi aquecido (sob a mesma taxa de aquecimento) até a temperatura de 560°C e mantido por 60 minutos para sinterização. Ao término do processo, o material foi resfriado dentro do forno.

Após sinterizado, o material foi submetido a tratamento térmico de solubilização (520°C/60min) seguido de têmpera em água e envelhecimento artificial (160°C/8h). Esta etapa final foi realizada sem uso de atmosfera controlada em forno de mufla.

As fases constituintes do pó como recebido e do material nas condições sinterizado, solubilizado e envelhecido foram avaliadas por difração de raios X (DRX) com radiação Cu-κα (λ=1,5418 Å). Para a caracterização da morfologia do pó metálico precursor e para a análise da microestrutura do material sinterizado foi utilizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Para avaliação das propriedades mecânicas, foi realizado ensaio de microdureza Vickers (15 gf) nas amostras nas condições sinterizada e envelhecida.

Resultados e discussão

Os difratogramas das amostras nas diferentes condições de processamento são apresentados na Figura 1. Sua análise indicou a presença das fases Al-α e Si em todos os casos e pequeno teor de Al_2Cu para as amostras do material como recebido (pó) e sinterizado (caracterizada pelo pico em 20,7°). A ausência desta fase para a amostra

Versão Preliminar

solubilizada é esperada, não podendo, no entanto, ser descartada para a amostra na condição envelhecida. Isto se deve à possível formação de pequenos precipitados de Al_2Cu (que seriam formados no tratamento de envelhecimento), que em razão de seu pequeno tamanho, não seriam capazes de gerar intensidade difratada suficiente para detecção via DRX.

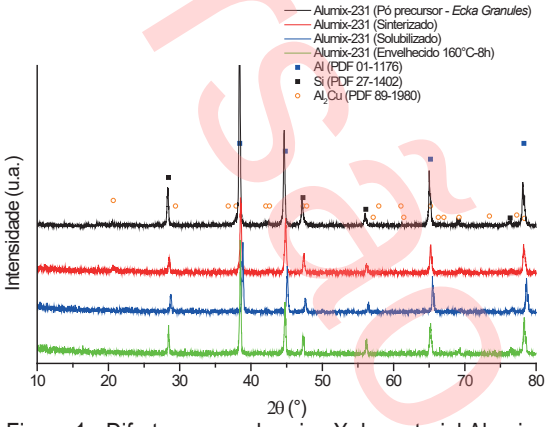


Figura 1 - Difratogramas de raios X do material Alumix-231 nas condições como recebido (preto), sinterizado (vermelho), solubilizado (azul) e envelhecido (verde).

Os testes de microdureza indicaram valores de 68 HV para a amostra sinterizada e 81 HV para a amostra envelhecida em 160°C por 8h. Apesar de não ser possível uma comparação direta entre os valores de micro e macrodureza Vickers (dado que a carga do teste de microdureza foi < 25 gf) [4], os valores absolutos obtidos neste estudo foram inferiores aos encontrados por Heard *et al*. [2] para as mesmas condições: 70 HRE (≈ 102 HV) e 80 HRB (≈ 150 HV), respectivamente. No entanto, o aumento na dureza observado após o tratamento de envelhecimento foi coerente e sugere a ocorrência de endurecimento por precipitação, a despeito da ausência de picos de Al_2Cu no DRX.

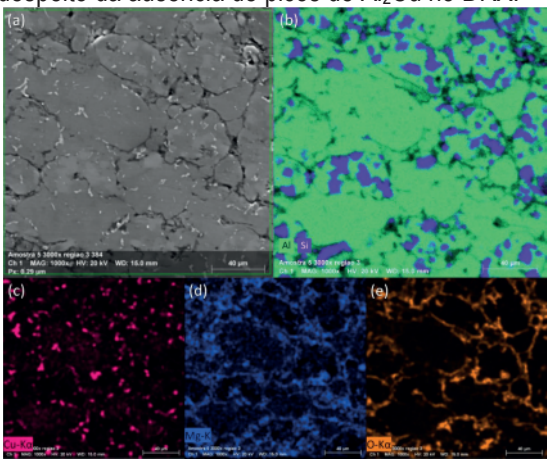


Figura 2 – Imagem de MEV no modo retroespalhado da amostra Alumix-231 sinterizada (a) e mapeamento EDS para os elementos Al e Si (b), Cu (c) Mg (d) e O(e).

A análise MEV do pó precursor indicou que o material Alumix-231 é constituído de mistura de partículas micrométricas de alumínio puro e de liga de Al-Si hipereutética com presença de Cu e Mg.

A análise das imagens de MEV e o mapeamento EDS para a amostra sinterizada (Figura 2) indicaram presença de regiões de alumínio, silício e regiões ricas em Al e Cu (indicativo de Al_2Cu). Além disso, a distribuição destas fases sugere que houve homogeneização da composição química durante a sinterização do material, que se distingue da composição mista do pó de Alumix-231.

Foram observados microporos nos contornos de partículas bem como alta concentração de oxigênio nestas regiões, como indicado na Figura 2 (a, e), o que sugere a ausência de densificação completa do material possivelmente relacionada com a oxidação da região entre as partículas durante o processo de sinterização. Este resultado pode responder pela discrepância nos valores de dureza obtidos comparados ao observado em [2].

Conclusões

A caracterização do pó e a caracterização das fases nas condições solubilizada e envelhecida foi condizente com o observado na literatura para este material [2].

No entanto, a análise da microestrutura da amostra sinterizada indicou que a etapa de sinterização, apesar de ter sido eficaz em homogeneizar a composição química do material, não atingiu 100% de densificação (o que se sugere estar associado à ocorrência de oxidação durante esta etapa). Esta seria uma possível explicação para os valores baixos de dureza encontrados e sugere a necessidade de maior controle da atmosfera de sinterização.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências CNPq, FINEP e CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

[1] Th. Schubert, T. Weißgärber, B. Kieback, H. Balzer, H.C. Neubing, U. Baum, R. Braun, Euro PM2004, PM Applications, (2004) 595.
[2] D.W. Heard, I.W. Donaldson, D.P. Bishop, Journal of Materials Processing Technology, 209, (2009) 5902.
[3] Th. Schubert, Annual Report 2006/2007 Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Applied Materials Research, (2007) 51.
[4] ASTM E384-17, ASTM International (2017).

Versão Preliminar

Versão Preliminar

ANAIS DA 5ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2019

Propriedades Mecânicas e Metalurgia Física

Versão Preliminar

CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA POR MICROSCOPIA KERR DE AÇOS HP QUE SOFRERAM CARBURIZAÇÃO

Cayo Vinicius da Silva Lima [1,2]*, Thiago Tôrres Matta Neves [1,2], Clara Johanna Pacheco [1],

Gabriela Ribeiro Pereira [1,2]

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

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

[2]Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo a análise da resposta magnética por microscopia Kerr de uma amostra de aço HP proveniente de um tubo de reforma a vapor que apresentou carburização durante operação. Foram realizados dois tipos de estudo, o primeiro consiste na análise qualitativa da camada carburizada a partir da diferença de contraste de imagens. O segundo baseia-se na análise quantitativa, que permite obter as propriedades magnéticas na região de interesse a partir da curva de histerese. De acordo com os resultados obtidos foi possível identificar as regiões que apresentam domínios magnéticos e avaliar as propriedades magnéticas do material.

Palavras-chave: microscopia Kerr, domínios magnéticos, aço HP, carburização.

Introdução

A microscopia Kerr é uma técnica que possibilita a análise qualitativa e quantitativa para caracterização magnética de materiais pelo uso de imagens em tempo real. O efeito Kerr é um efeito magneto-ótico decorrente das interações do campo eletromagnético da luz linearmente polarizada com os elétrons da superfície do material. A direção da componente de magnetização na superfície da amostra causa variação na direção de polarização da luz assim que refletida pela superfície, causando alteração no contraste das áreas que exibem comportamento ferromagnético [1].

Tubos de aços HP têm sido empregados na construção de fornos de reforma a vapor para produção de hidrogênio. Estes tubos são submetidos a condições severas de operação. A carburização ocorre devido a facilidade da difusão de carbono na parede interna dos tubos em altas temperaturas, induzindo a transformações morfológicas dos carbetos causando alterações nas propriedades magnéticas do material [2].

No presente trabalho a microscopia Kerr é utilizada para avaliar as propriedades magnéticas da camada carburizada de uma amostra proveniente de um tubo de reforma a vapor.

Materiais e métodos

A amostra analisada foi retirada de uma região exposta a temperatura de 1000ºC de um tubo de reforma a vapor com 130.000 horas de operação. Para o estudo, inicialmente a amostra foi preparada com dimensões de 2 x 2 x 2 mm, posteriormente foi efetuado um tratamento superficial mecânico utilizando lixas e panos de polimento padrões e, por último, foi realizado um polimento eletrolítico com solução de $HClO_4$, aplicando voltagem de 30 V durante 25 segundos.

Para caracterização magnética da amostra foi utilizado o microscópio magneto-ótico Kerr fabricado pela ***Evico-Magnetics*** **®.** O sistema empregado possui alta resolução, com eletroímãs externos rotacionais e plataforma piezelétrica para fixação da amostra e aumento de estabilidade durante a medida.

A análise qualitativa da camada carburizada da amostra analisada, consistiu na obtenção de imagens de acordo com o seguinte procedimento: uma imagem de topografia, seguido de uma imagem após a saturação da amostra por um campo magnético e, por último, a subtração das duas imagens com a finalidade de eliminar informações topográficas, permanecendo somente alterações de natureza magnética.

Versão Preliminar

A área analisada foi de aproximadamente 100 x 100 µm, utilizando lente de magnificação de 100 vezes. O campo externo aplicado para saturação foi de 300 mT. A luz foi incidida de modo que sua direção de polarização fosse paralela a direção do campo aplicado, configurando geometria Kerr puramente longitudinal para visualização de domínios que estejam apenas no plano da superfície.

A análise quantitativa da camada carburizada baseia-se no levantamento da curva de histerese, a partir da qual pode ser obtida a resposta magnética do material de acordo ao valor de campo magnético aplicado.

Resultados e discussão

Incialmente foi realizado o levantamento da imagem de topografia correspondente as camadas: óxidos/coque e carburizada, conforme mostrado na figura 1a. Posteriormente, foi selecionada uma região da camada carburizada na qual fica evidenciada a diferença topografia entre a matriz em cinza claro e os carbetos de cromo e nióbio em cinza escuro (figura 1b).

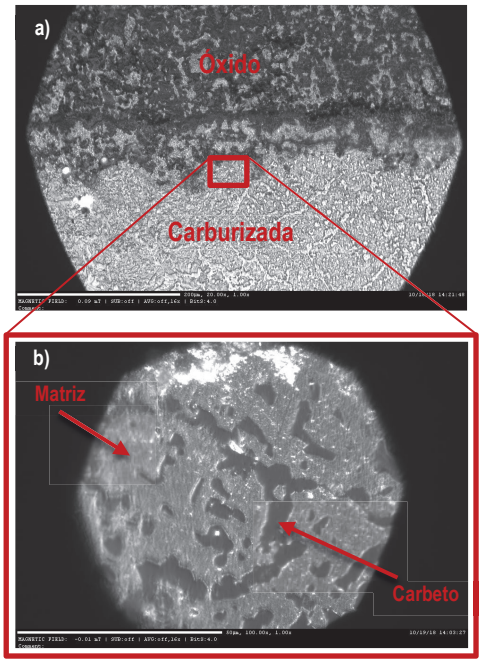


Figura 1 – Imagens topográficas da parede interna.

Finalmente, a figura 2 apresenta a subtração entre as imagens anterior e posterior a aplicação de campo magnético de saturação. Pode-se observar que os carbetos exibem características de material paramagnético, pelas zonas claras e homogêneas, enquanto que em regiões correspondentes a matriz da camada carburizada se verifica a presença de domínios magnéticos, os quais são característicos de material ferromagnético.

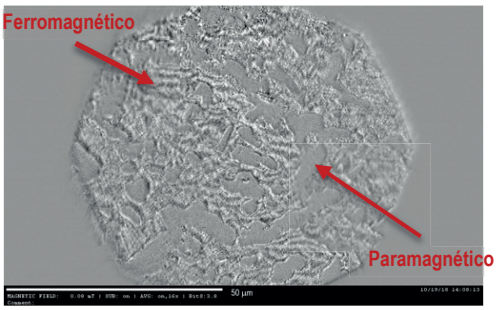


Figura 2 – Subtração de imagens evidenciando a presença de domínios magnéticos no aço HP.

Uma vez identificadas as regiões que apresentam domínios magnéticos, o microscópio Kerr possibilita a obtenção de uma curva de histerese medindo a diferença de intensidade da luz sob uma região determinada em um intervalo de valores de campo aplicado. Conforme a curva obtida é possível determinar pelo seu comportamento não linear em função do campo magnético aplicado a região é ferromagnética e está saturada a 300 mT.

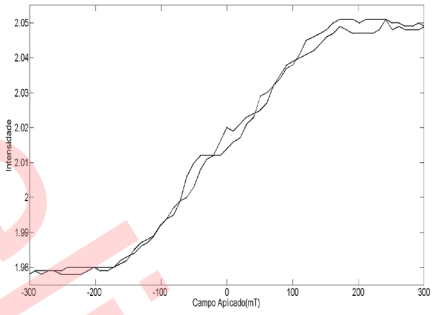


Figura 3 – Curva de histerese da matriz

Conclusões

Com a técnica de microscopia Kerr foi possível identificar que a camada carburizada apresenta comportamento ferromagnético, o qual é evidenciado pela presença de padrões característicos de domínios magnéticos e pelo comportamento da curva de histerese obtida.

Agradecimentos

Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro e incentivo à pesquisa e a Petrobrás pelo fornecimento da amostra.

Referências

[1] HUBERT, A.; SCHAFER, R. Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures. Berlin, 1998.

[2] Juan E. C. Lopez, Análise MFM de aços HP provenientes de fornos de reforma que apresentaram carburização UFRJ/COPPE (2017).

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Estudo da resposta magnética por microscopia Kerr da camada transformada de um tubo de reforma a vapor

Thiago T. M. Neves[1,2]*, Cayo Vinicius, S. Lima[1,2], Clara J. Pacheco[2], Gabriela P. Pereira[1,2]

*thiagotmneves@lndc.metalmat.ufrj.br, bolsista de mestrado – CAPES

[1]Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

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

Resumo

Aços austeníticos HP, utilizados em fornos de reforma a vapor, são expostos a diferentes condições de operação que ocasionam variações microestruturais devido ao fenômeno de envelhecimento. Este trabalho tem o intuito de estudar a resposta magnética da região empobrecida de cromo na parede externa de um tubo de aço HP, considerando diferentes direções de campo magnético aplicado. A caracterização do material foi realizada usando a microscopia Kerr através da análise qualitativa por meio de imagens e quantitativa por meio de curvas de histerese.

Palavras-chave: aço austenítico HP, estados de envelhecimento, tubo de reforma, microscopia Kerr.

Introdução

Os tubos HP utilizados em fornos de reforma a vapor são projetados para suportar altas temperaturas de operação, entre 800 e 1000º C, e pressões internas de aproximadamente 30 bar. Durante a operação são observadas modificações microestruturais que são caracterizadas segundo critério de envelhecimento estabelecido [1]. A parede externa dos tubos é composta por uma camada de óxidos de característica ferromagnética e uma região subjacente empobrecida em cromo, chamada de camada transformada, que apresenta características tanto ferromagnéticas como paramagnéticas [2].

A utilização da microscopia Kerr permite observar por meio do efeito magnético-óptico Kerr o comportamento magnético do material. Ao aplicar um campo magnético é possível caracterizá-lo como ferromagnético ou paramagnético, por meio da análise de imagens [3]. O efeito Kerr é um fenômeno de certos materiais nos quais, quando é aplicado um campo magnético e é incidido um feixe de luz linearmente polarizado, este último apresenta uma mudança de direção ao ser refletido na superfície do material. Este efeito é influenciado pelas relações entre as orientações do campo magnético aplicado, da superfície do material e do plano de incidência do feixe de luz, sendo considerado como efeito longitudinal, quando a magnetização é paralela à superfície e ao plano de incidência; efeito transversal, quando a magnetização é paralela à superfície e perpendicular ao plano de incidência; e efeito polar, quando a magnetização é perpendicular à superfície refletora e ao plano de incidência [3]. O presente trabalho consiste na análise qualitativa, através de imagens, e quantitativa, por meio das curvas de histerese obtidas para os efeitos longitudinal e transversal acima descritos da camada transformada de um tubo de reforma à vapor.

Materiais e métodos

A amostra analisada foi retirada da seção transversal de um tubo de reforma a vapor com tempo de operação de 90.000 h, caracterizada microestruturalmente como estado V de envelhecimento. Para a caracterização magnética usou-se uma amostra de 5x5x3 mm, a qual passou por um polimento mecânico e posteriormente por um polimento eletrolítico utilizando uma solução ácida de $HClO_4$ (60 mL) e Álcool (940 mL) com uma voltagem de 30 V por 25 s.

A caracterização magnética foi realizada no microscópio magnético-óptico Kerr da Evico-magnétics®. Para obtenção da imagem foi selecionada uma região utilizando aumentos de 20 x a partir da topografia, conforme apresentado na Figura 1, passando para um aumento de 100 x. Posteriormente a amostra foi saturada

magneticamente com um campo aplicado de 100 mT. Em seguida realizou-se uma subtração em tempo real das imagens antes e após a saturação magnética, obtendo as imagens para caracterização. Através de recursos do microscópio Kerr, a amostra foi desmagnetizada e obteve-se a curva de histerese num intervalo de -100 a 100 mT.

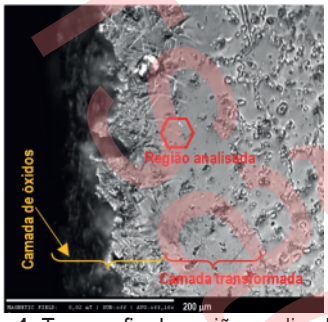


Figura 1. Topografia da região analisada em aproximações de 20 vezes.

Resultados e discussão

As análises qualitativas, considerando o efeito longitudinal e o transversal, estão apresentadas nas Figuras 2.a e 2.b, respectivamente. Observou-se nas imagens o comportamento ferromagnético em uma região da matriz da camada transformada, devido a evidência de domínios magnéticos. Por outro lado, na região adjacente, notou-se um comportamento paramagnético já que não havia presença de domínios magnéticos, corroborando com os resultados de [2].

(a)

(b)

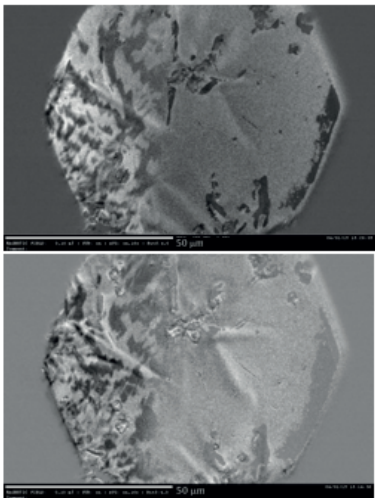


Figura 2. Domínios magnéticos presentes na parede externa para os efeitos Kerr (a) longitudinal e (b) transversal.

A partir da região que apresentou um comportamento ferromagnético foram obtidas as curvas de histerese, Figura 3, que possibilitaram observar ainda que a saturação da camada transformada se dá a um campo magnético de aproximadamente 40 mT quando submetido ao efeito longitudinal. Foi observada histerese magnética para ambos os efeitos, sendo maior para o efeito transversal.

(a)

(b)

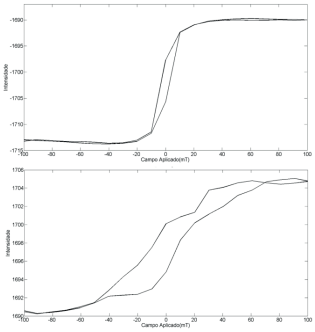


Figura 3. Curvas de magnetização para os efeitos Kerr (a) longitudinal e (b) transversal.

Conclusões

Os resultados observados pela microscopia Kerr indicaram que acamada transformada para uma amostra, com estado V de envelhecimento, proveniente de um tubo de reforma a vapor apresenta tanto comportamento ferromagnético como paramagnético.

Agradecimentos

À CAPES, ao CNPq e à FAPERJ pelo suporte financeiro. À Petrobras pelo fornecimento das amostras.

Referências

[1] QUEIROZ, F. S. Caracterização microestrututal em função da temperatura de serviço de tubos de aços HP-modificados ao Nb e Ti envelhecidos em fornos de reforma a vapor. Dissertação (mestrado em Engenharia Metalurgica e de Materiais) - COPPE - UFRJ, 2017.

[2] ARENAS, M. P.; PACHECO, C. J.; ALMEIDA, L. H.; RABELLO, J. M. A.; PEREIRA, G. P. Desenvolvimento de um sensor baseado na técnina de correntes parasitas para a caracterização não-destrutiva dos diferentes estados de envelhecimento de um aço austenítico HP. 2017.

[3] GOMES, G. F. M. Estudo in-situ de Flmes magnéticos ultrafinos por magnetometria Kerr e técnicas de superfície. Dissertação (Mestrado em Física) - UFMG, 2009.

Versão Preliminar

Validação de Modelo para a Previsão da Precipitação em aços HP-Nb

Mario Luiz Cruz Nascimento[1]*, Matheus Marins Gonzaga[1]

*mnascimento@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado do CNPq
[1]Laboratório de Propriedades Mecânias, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
A fabricação em larga escala de hidrogênio ocorre a temperaturas da ordem de 950ºC dentro de colunas de aço inoxidável austenítico HP-Nb. Uma das mudanças decorrentes do envelhecimento em serviço dessas ligas é precipitação intradendrítica de carbetos $M_{23}C_6$. Benéfica à resistência a fluência essa precipitação, no entanto, reduz a ductilidade do material, dificultando procedimentos de reparo por soldagem. O presente estudo propõe uma nova abordagem na utilização do software Thermocalc®, que leva em conta a segregação de solutos durante a solidificação dessas ligas. Foram comparados valores experimentais e simulados da fração volumétrica de carbetos eutéticos e secundários de três aços HP-Nb com diferentes concentrações de C, Nb, Ti e Si. Os valores simulados aproximam-se razoavelmente dos experimentais, validando a aplicabilidade do novo modelo.
Palavras-chave: aços HP-Nb, precipitação, fase G, simulação.

Introdução

Presentemente, a produção de hidrogênio em larga escala ocorre pela a reforma do metano a vapor no interior de colunas a temperaturas na faixa de 950ºC. Esses componentes são fabricados de aços inoxidáveis austeníticos resistentes ao calor da classe HP-Nb fundidos por centrifugação, garantindo resistência à corrosão e propriedades mecânicas adequadas às severas condições de serviço [1]. Sua microestrutura, no estado como fundido, apresenta uma matriz austenítica decorada por carbetos na região interdendrítica, Figura 1(a). O envelhecimento em serviço leva ao coalescimento da precipitação primária nos contornos interdendríticos e à precipitação intradendrítica, Figura 1(b). A extensão destas transformações é função do tempo e da temperatura de serviço [2]. A precipitação melhora a resistência à fluência, mas reduz a ductilidade do material, dificultando operações de reparo por soldagem [3]. Este trabalho objetiva validar a utilização do software Thermocalc® para elaboração de uma liga HP com melhor soldabilidade.

Materiais e métodos

Utilizou-se o software Thermocalc®, com as bases de dados TCFE8 e MOBFE3 no modo "Scheil Calculator". Propõe-se que, ao se solidificar, a liga apresenta duas composições distintas: a do líquido eutético, que originará a precipitação interdendrítica, no qual a concentração de solutos é mais elevada, e a da matriz austenítica já sólida, onde ocorrerá a precipitação secundária. Três aços da família HP-Nb, Tabela 1, foram estudados. O aço E por ser de uma coluna nova e os R e F por suas diferentes concentrações de C, Nb, Ti e Si. Através de um ataque por imersão no aço E em glicerrégia por 5 minutos, determinou-se por meio do software Image J e imagens de MEV, Figura 2, a fração volumétrica da região interdendrítica no ato da solidificação como ~56%. Este valor aproxima-se ao de ~51% obtido do diagrama de Scheil, Figura 3.

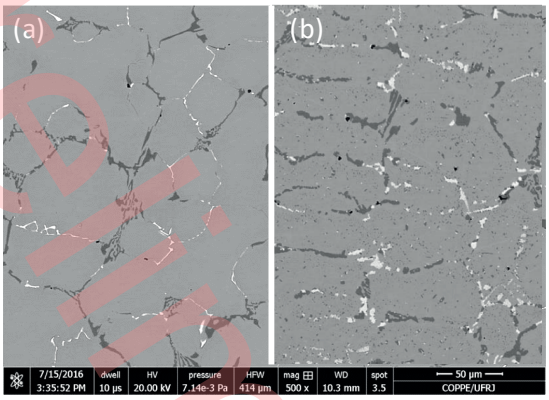


Figura 1. Amostra F, em seu estado como fundido, (a) e após 90000h de serviço a 950ºC, (b). Adaptado de base de dados da Fundação COPPETEC.

Tabela 1 – Composições(*) dos aços HP-Nb estudados.

amostra	Ni	Cr	C	Nb	Si	Mn	Ti
E	34,6	27,1	0,52	0,8	1,00	0,91	0,03
F	35,0	25,5	0,54	1,13	1,60	1,30	0,08
R	35,0	23,9	0,37	0,74	1,52	0,52	0,05

(*): Fe em balanço

As composições dos líquidos eutéticos foram utilizadas na previsão da fração volumétrica dos carbetos primários via simulação de resfriamento em equilíbrio, Figura 4.

Versão Preliminar

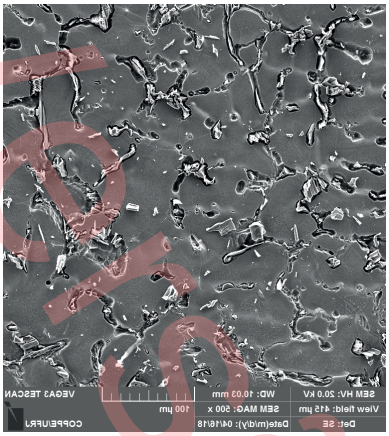


Figura 2 – MEV do ataque profundo na amostra E.

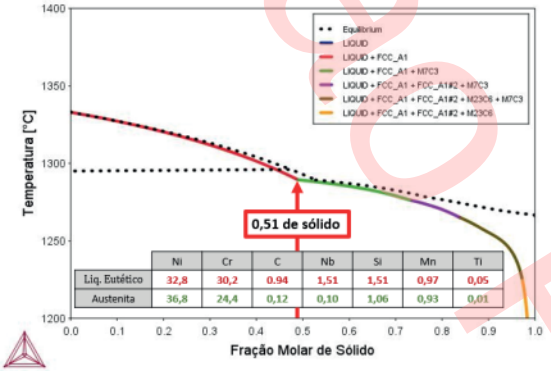


Figura 3 – "Scheil plot" do aço novo da amostra E e suas diferentes composições devido à segregação.

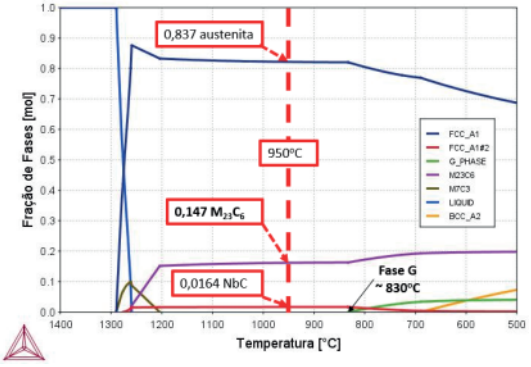


Figura 4– Resfriamento em equilíbrio do aço E.

Assim o valor simulado de 7,50%, para a precipitação primária de $M_{23}C_6$ na amostra E, foi obtido multiplicando-se 0,51 por 0,147 (Figs. 3 e 4). As simulações das precipitações intradendríticas, Figura 5, foram feitas com base na composição da matriz austenítica. Os valores experimentais, apresentados na Tabela 2, são a média de um mínimo de 5 resultados obtidos via processamento imagens de MEV, através do software Image J. Em serviço as colunas são expostas a temperaturas na faixa de 500 a 950°C ao longo de seu comprimento. Os valores experimentais obtidos para a precipitação primária das amostras F e R vem de regiões com microestruturas semelhantes às da Figura 1(a), e os da precipitação secundária, às da 1(b).

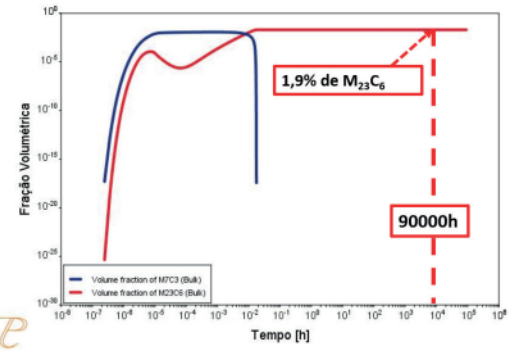


Figura 5– Simulação de precipitação intradendrítica no aço F após 9000h a 950°C.

Resultados e discussão

Joubert *et al.* [4], afirmam que o Thermocalc não se adequa a aços refratários altamente ligados, entretanto, desconsideram o efeito da segregação. Já Abbasi *et al.* [5], levam em conta apenas a segregação do Si, chegando à temperatura máxima de estabilidade da fase G ($Ni_{16}Nb_6Si_7$) de 720°C. A metodologia proposta obtém valores para a dissolução da fase G (~830°C, Fig.4) a temperaturas mais próximas às citadas na literatura, reforçando a aplicabilidade do modelo. A tabela 2 apresenta os valores experimentais e simulados obtidos

Tabela 2 – Volumes percentuais experimentais e simulados de carbetos primários e secundários.

	primária				secundária	
	$M_{23}C_6$		MC		$M_{23}C_6$	
	exp.	sim.	exp.	sim.	exp.	sim.
E	3,93±0,21	7,50	0,85±0,04	0,83	-	-
F	4,16±1,44	8,04	1,74±0,08	1,54	1,36±0,41	1,9
R	2,98±0,97	4,78	0,75±0,13	0,99	3,01±0,91	2,1

Conclusão

O modelo parece exacerbar o efeito das maiores concentrações de C na precipitação primária de $M_{23}C_6$ nas ligas E e F, entretanto, os valores simulados são adequados mediante a complexidade do material.

Referências

[1] M. Garbiak, *et al.*, Arch. Foundry Eng.11 (2011) 47.
[2] R. Voicu, *et al.*, Mater Charact, 60 (2009) 1020.
[3] K. Hasegawa, Metals (2001)
[4] Joubert *et al.*, Calphad (2014) 55.
[5] Abbasi, *et al.*, Mater Charact, 148 (2019) 297

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Simulação computacional da difusão do hidrogênio em ligas metálicas multifásicas

Léo Roberto de Oliveira Costa[1]*, Fernando Pereira Duda[2], Dilson Silva dos Santos[1]

*leocosta@metalmat.ufrj.br, doutorando
[1]Laboratório de Propriedades Mecânicas, PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ
[2]Laboratório de Mecânica dos Sólidos, PEM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

No presente estudo são discutidos os mecanismos de difusão do hidrogênio, H, em aços com a presença de aprisionadores em materiais multifásicos. É proposto um novo modelo para descrever a anomalia nas curvas experimentais de permeação do hidrogênio encontradas na literatura. É sugerido que a não linearidade na parcela de acúmulo do termo fonte é responsável por esta anomalia. O comportamento anômalo das curvas experimentais é um efeito de aprisionadores fora do equilíbrio que se esgotam de forma não linear. Sugere-se que este efeito de esgotamento é responsável pelo aumento do fluxo observado nos dados experimentais.

Palavras-chave: Hidrogênio, Elementos Finitos, Difusão.

1. Introdução

A difusão do hidrogênio em metais é um assunto muito estudado na literatura. Foram propostos, nos últimos 75 anos, inúmeros modelos matemáticos que relacionam a difusão com o aprisionamento.
Equações ou soluções analíticas de modelos que são encontrados na literatura ajustam os dados experimentais. As formulações foram desenvolvidas para materiais como ferro puro ou ligas monofásicas ferríticas com presença de aprisionadores fracos de baixa energia.
Entretanto, estes modelos são inadequados para serem utilizados em aços multifásicos, os quais exibem curvas de permeação de formato não sigmoidal [1,2]. Sequeira [1] observou um desvio da curva sigmoidal, tal como mostrado na figura 1.

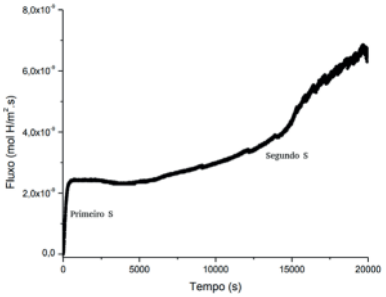


Figura 1. Curva de permeação para aço inoxidável superduplex SAF 2507. Adaptado de [1].

A técnica de permeação de hidrogênio é amplamente utilizada para a análise das propriedades físicas como: difusibilidade; solubilidade; permeabilidade do hidrogênio.

As condições de contorno praticadas para o experimento são descritas no sistema 1.

$$t = 0 : c = 0 : \; para\, 0 \le x \le L$$
$$t > 0 : \begin{cases} J0 = \text{Const.} \\ c(L,t) = 0 \end{cases} \qquad (1)$$

Onde L é a espessura da amostra, t é o tempo J0 é o fluxo de hidrogênio imposto em uma face da amostra, c é a concentração.

2. Métodos

2.1 Modelo matemático

Foi utilizado o método de elementos finitos com modelo de concentração normalizada ϕ, com aprisionador para a solução do problema. Foi empregado o método de Galerkin Contínuo e a formulação fraca do problema é apresentada no sistema de equações 2.

$$a(\phi,\tilde{\phi}) = \int_{\Omega} \nabla\phi \cdot \nabla\tilde{\phi} dx$$
$$L(\xi) = \int_{\Gamma_n} g_0\tilde{\phi} ds + \int_{\Omega} f\tilde{\phi} dx + \int_{S} f_s\tilde{\phi} ds \qquad (2)$$

Onde g_0 é o fluxo aplicado no sistema no contorno Γ_n, $\tilde{\phi}$ é a função de ponderação para a concentração normalizada ϕ, f é o termo fonte que depende do modelo aplicado. As equações constitutivas dos modelos da literatura [3-6] são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Modelo de aprisionamento

Modelo	$f = \frac{\partial C_T}{\partial t}$	D
Mcnabb e Foster	$N_T\kappa(1-\frac{C_T}{N_T})C_L - \rho C_T$	D_L
Oriani	0	$\frac{D_L}{1+\frac{N_t}{N_L}exp(-\frac{E_b}{RT})}$
Ueda e Murakawa	$\kappa C_L - \rho C_T$	D_L
Yang *et al.*	$N_T\kappa(1-\frac{C_T}{N_T})C_L - \rho C_T$	$D_L/[1+N_x(1-\theta)\frac{\kappa}{\rho}]$

O modelo para as equações constitutivas da proposta do presente trabalho leva em consideração a não linearidade do preenchimento.

2.2 Geração de malha a partir de microscopia

Para o estudo de ligas multifásicas foi utilizada imagem de microestrutura de aço superduplex SAF 2507. A figura 2 apresenta a microestrutura binarizada utilizada e a figura 3 a malha gerada da microestrutura.

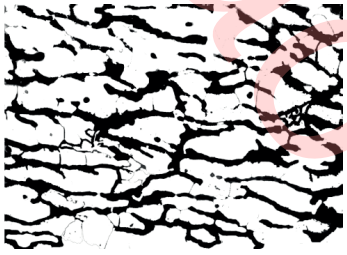


Figura 2 – Imagem de microscopia binarizada.

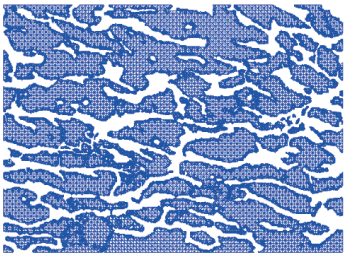


Figura 3 – Malha de elementos finitos gerada.

3. Resultados e discussão

O resultado da microestrutura bifásica é apresentado na figura 4. O cálculo da evolução da difusão é apresentado em 4 (a), 4 (b). O fluxo é apresentado em 5.

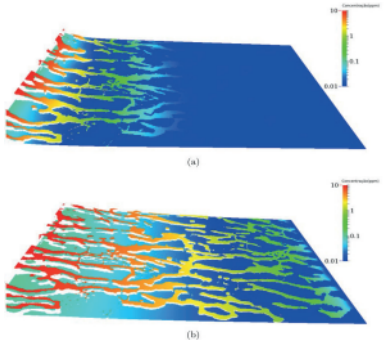


Figura 4 – Difusão do hidrogênio de imagem por microscopia. (a) Antes do tempo de inflexão do sistema. (b) Após o tempo de inflexão.

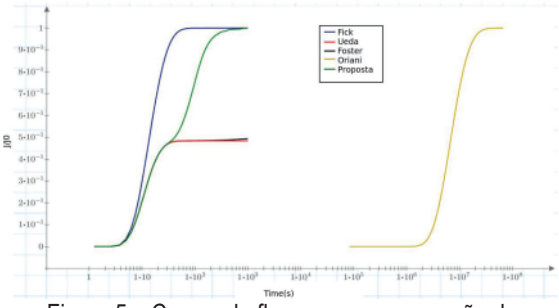


Figura 5 – Curvas de fluxo para a permeação da microestrutura dos modelos e da proposta.

Para sistemas com a presença de aprisionadores de hidrogênio é possível levar em consideração o equilíbrio. Este equilíbrio modifica a equação inicial e altera o coeficiente aparente do sistema. Entretanto, quanto os aprisionadores só alteram o termo fonte o coeficiente de difusão aparente medido não é substancialmente afetado, mas somente fluxo é decrescido. Quando se leva em consideração equações constitutivas com cinética não linear em sistemas multifásicos há o aparecimento da anomalia descrita em [1].

4. Conclusões

Para os todos os modelos da literatura nos quais o preenchimento diminui linearmente com a concentração do aprisionador, o termo fonte da equação se esgota do mesmo modo e não apresenta o comportamento descrito em [1]. Estes modelos não descrevem uma curva de fluxo com dois pontos de inflexão.

O modelo proposto trouxe contribuição para o estudo do comportamento do aprisionador, pois possui o comportamento análogo ao descrito pelas anomalias presentes em [1,2].

Agradecimentos

Agradecimentos à COPPE/UFRJ, ao PEMM e PEM por proporcionar a estrutura e meios de estudo para a realização do trabalho.

Referências

[1] Garcia, D. C. S., et al. "*inter. Jour. of hydr. ener.* 40.47 (2015): 17102-17109.
[2] SEQUEIRA, T. P. Dissertação, UFRJ, RJ, 2016.
[3] MCNABB, A., FOSTER, P. , Trans. Metall. Soc. AIME, v. 227, n. 3, pp. 618–627,1963.
[4] YANG, K., CAO, M., WAN, X., et al. Chi. J. of Mat. Sci. and Tech.: , pp.247–253, 1989a.
[5] UEDA, Y., MURAKAWA, H., Trans. of JWRI , v. 16, n. 1, pp. 51–57, 1987.
[6] ORIANI, R. A. v. 18, n. 1, pp. 147–157, 1970.

Versão Preliminar

Caracterização de aço ferrítico 2,25Cr-1Mo em diferentes condições de serviço

Inoel Bagueira Leal Neto[1*], Gil de Brito Fernandes[2*], Adriana da Cunha Rocha[1], Heloisa Cunha Furtado[2],

[1*] *inoel@poli.ufrj.br, aluno de graduação*
[2*] *gilbrito2@poli.ufrj.br, aluno de mestrado*
[1] *Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Soldagem e Corrosão, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ*
[2] *Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – Cepel, Av. Horácio Macedo, 354, 21941-911, Rio de Janeiro - RJ*

Resumo
Compreender a degradação microestrutural dos aços submetidos às condições de fluência é de suma importância para melhorar a determinação do tempo de vida remanescente dos equipamentos das usinas termelétricas. Neste estudo, um aço 2,25Cr-1Mo, especificado pela norma ASTM (2015) como P22, após envelhecimento em serviço passou por ensaio de tração e teve sua microestrutura analisada pelo microscópio eletrônico de varredura para a identificação dos precipitados. Foi constatado alto grau de degradação microestrutural já no envelhecimento em serviço, com a formação do precipitado deletério M_6C.

Palavras-chave: Usina termelétrica, fluência, degradação microestrutural, MEV.

Introdução

Entre janeiro e março de 2017, a produção de energia elétrica nas usinas termelétricas consistiu em 27,1% da produção de energia elétrica nacional, totalizando 41.119.492 KW [1].

Usinas termelétricas tem como pontos negativos o gasto de combustíveis não renováveis, a emissão de gases do efeito estufa e de cinzas, bem como a acidificação dos recursos hídricos. Uma forma de mitigar estas desvantagens é aumentar a eficiência energética destas usinas, o que é obtido pelo aumento da temperatura e da pressão máxima de operação.

Expor os equipamentos a um ambiente mais agressivo em relação a oxidação e às condições de fluência, tornou necessário o desenvolvimento de novos materiais, como as ligas resistentes a altas temperaturas, entre eles os aços ferríticos com adição de cromo e molibdênio. Estes materiais apresentam alta resistência à corrosão, baixa expansão térmica, alta tenacidade e boa soldabilidade. Apesar destas propriedades, a alta difusão a qual esses materiais estão submetidos leva ao coalescimento dos precipitados e alterações microestruturais que acarretam na diminuição da resistência mecânica e por sua vez à diminuição da vida útil dos equipamentos.

Este trabalho tem como objetivo caracterizar a microestrutura do aço ferrítico 2,25Cr-1Mo e desta forma contribuir para a compreensão de sua degradação microestrutural.

Materiais e métodos

O material estudado consiste em 6 corpos de prova de ensaio de tração de um aço 2,25Cr-1Mo, especificado pela norma ASTM A335 (2015) como P22, de classe ferrítica, proveniente do coletor de saída do superaquecedor de vapor de uma caldeira de usina de geração termelétrica da BRASKEM, situada no Rio Grande do Sul, vide figura 1. O aço esteve em operação por 280.00 horas a temperatura de 515°C e pressão interna de 12,26 MPa (tensão equivalente calculada: σ=57MPa), em condição controlada e sem falhas.

O material foi recebido proveniente de dissertação [2], já com os dados relativos a composição química, dureza e tração.

Tabela 1 – Composição química em peso especificada pela norma ASTM A335 para o aço 2,25Cr-1Mo e a composição analisada do aço em estudo.

Composição química em peso	C	Mo	Cr	Mn	S (máx)	P (máx)	Si (máx)
ASTM A335 P22	0,15	0,87-1,13	1,90-2,60	0,3-0,6	0,03	0,03	0,5
Analisada	0,13	0,87	1,90	0,47	0,02	0,01	0,43

Versão Preliminar

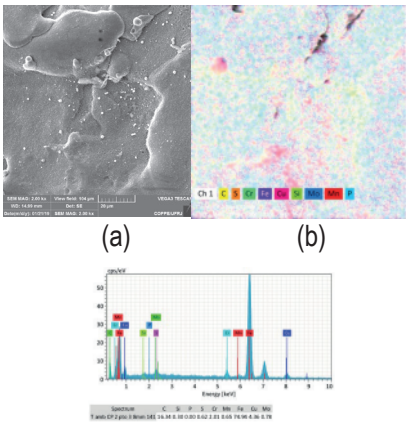
Figura 1 – Imagem do coletor de saída do superaquecedor de vapor com a marcação da posição de retirada dos corpos de prova.

Os corpos de prova foram analisados em microscopia eletrônica de varredura, no equipamento TESCAN VEGA3. A partir da base, foram feitos 5 pontos, espaçados 5mm, além de 2 pontos, um em cada lateral da ponta. Nestes pontos, foram feitos aumentos de 500 e 2000x, sendo realizada EDS de área e mapeamento para o maior aumento.

Resultados e discussão

O material envelheceu 280.000 horas, em serviço, sob uma temperatura de 515ºC, dessa forma, a degradação microestutural fez com que a microestrutura composta por ferrita e perlita atingisse o estado D [3] de degradação, com a completa esferoidização dos carbetos Fe_3C, mas ainda com os carbetos agrupados nas lamelas de perlita.

A micrografia realizada na temperatura ambiente no corpo de prova T_{amb} indicou a presença de precipitados como o M_6C dispostas nos contornos de grão, além de inclusões de SiO_2. O M_6C contém Mo e S, está envolvendo precipitado que contém Cu. Como pode ser visto na figura 2.

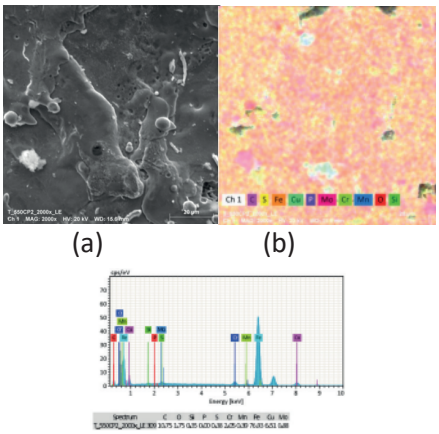


(a) (b)

(c)

Figura 2 - (a) Micrografia do T_{amb} CP2 no ponto distanciado 8 mm da base, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área do dado CP para o mesmo ponto.

A micrografia realizada em 550°C no corpo de prova T_{550} CP1 na ponta lateral esquerda indicou a presença de pequenos carbetos dispersos, incluindo precipitados do tipo M_6C em volta de uma região com inclusão, envolvendo o Cu. O M_6C tem Mo dissolvido em sua estrutura, além de S. Há também inclusões de SiO_2, bem como um outro óxido que não foi identificado. Como pode ser visto na figura 3.



(a) (b)

(c)

Figura 3 - (a) Micrografia T_{550} CP1 na ponta lateral esquerda, (b) mapeamento dos elementos, (c) espectro EDS de área do dado CP para o mesmo ponto.

Conclusões

As análises realizadas até o momento indicam elevado grau de degradação microestrutural. O envelhecimento em serviço levou a esferoidização das regiões em que havia perlita, característico do estágio D pelo critério de TOFT e MARSDEN [3]. Houve também a evolução dos precipitados, o que levou a formação de precipitados do tipo M2C na perlita e de M_2C, M_7C_3, $M_{23}C_6$ e M_6C nas regiões em que havia perlita e nos contornos de grão. O que condiz com a literatura sobre o assunto [4].

Referências

[1] Boletim de Informações Gerenciais 1º Trimestre de 2017. **ANEEL**, Março, 2017. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/documents/656877/14854008/Boletim+de+Informa%C3%A7%C3%B5es+Gerenciais+1%C2%BA+trimestre+de+2017/798691d2-990b-3b36-1833-c3e8c9861c21>. Acessado em 25 de maio de 2019.

[2] T.R. dos Santos, Previsão de Vida Remanescente de Aço Ferrítico 2,25Cr-1Mo Envelhecido em Serviço, UFRJ/ COPPE, Rio de Janeiro, 2017.

[3] L.H. TOFT, R.A. MARSDEN, "Structural processes in creep: special report no.70", Iron & Steel Institute, pp. 238-244, London, 1961.

[4] J.R.YANG, C.Y. HUANG, C.N. YANG, J.L. HORNG, "Microstructural examination of 2.25 Cr 1Mo Steel Steam pipes after extended service". Materials Characterization, v. 30, n. 2, pp. 75-88, 1993.

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Simulação do comportamento mecânico de titânio nanocristalino via dinâmica molecular

Pedro Enrique Monforte Brandão Marques[1]*, Adriana da Cunha Rocha[1]

*pedro-monforte@poli.ufrj.br, aluno voluntário de Iniciação Científica, Rio de Janeiro, RJ
[1] Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

Resumo
O objetivo desse trabalho é utilizar a técnica de dinâmica molecular para estudar o comportamento mecânico do titânio α em escala nanoscópica através da simulação da aplicação de uma tensão trativa no material com taxa de deformação constante com duas microestruturas diferentes: uma com grãos nanoscópicos e uma monocristalina. Durante as simulações, foram registrados os valores de tensão e deformação de cada microestrutura buscando traçar suas curvas tensão/deformação e, em seguida, extrair delas a tensão de escoamento e a tensão limite de resistência de ambos os materiais. Ao fim, comparou-se o efeito da presença de nanocristalinidade nas propriedades calculadas.
Palavras-chave: simulação, dinâmica molecular, propriedades mecânicas, ligas não ferrosas.

Introdução

A inserção de métodos de simulação na pesquisa é uma ferramenta útil para a solução de problemas de variados graus de complexidade. Em certos casos, essas técnicas são capazes de reduzir a necessidade de repetir experimentos reais, ou permitem estudar propriedades não alcançáveis por métodos experimentais convencionais.

Com o avanço da ciência dos materiais no campo da nanotecnologia, esse papel se torna ainda mais importante, uma vez que muitos fenômenos nessa escala não são facilmente observáveis na escala espacial e temporal dos experimentos reais [1].

O objetivo desse trabalho é usar a técnica de dinâmica molecular para estudar o comportamento mecânico do titânio α em escala nanoscópica através da simulação da aplicação de uma tensão trativa no material com taxa de deformação constante com duas microestruturas diferentes: uma com grãos nanoscópicos e uma monocristalina. Durante as simulações, foram registrados os valores de tensão e deformação de cada microestrutura buscando traçar suas curvas tensão/deformação e, em seguida, extrair delas a tensão de escoamento e a tensão limite de resistência de ambos os materiais. Ao fim, comparou-se o efeito da presença de nanocristalinidade nas propriedades calculadas.

Materiais e métodos

As simulações desse trabalho foram programadas e geradas no programa LAMMPS. A posição inicial do material simulado consiste num bloco cúbico de 100nm de lado com composição monofásica de 100% titânio de fase α. A estrutura cristalina considerada foi hexagonal compacta de grupo espacial P63/mmc, seguindo a ficha cristalográfica 253841 do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). A partir dessa estrutura foram definidas duas simulações, uma com material monocristalino, e outra com uma microestrutura de grãos nanométricos. A Figura 1 mostra as ilustrações dessas duas simulações, geradas no programa OVITO.

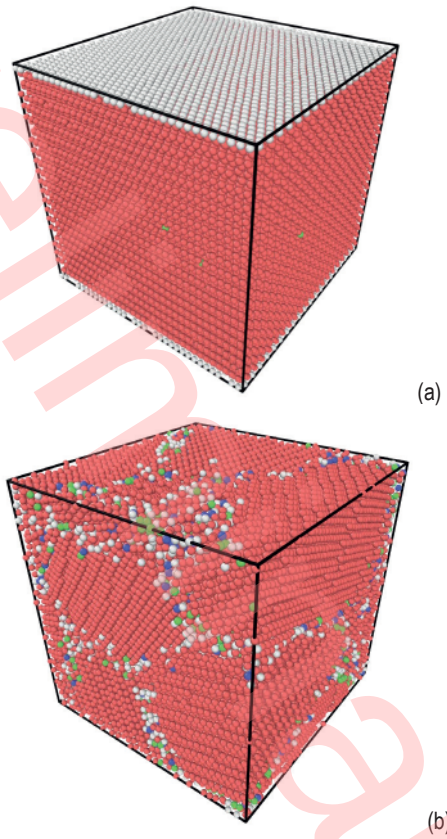


Figura 1 – Geometrias iniciais das simulações de titânio (a) monocristalino e (b) nanocristalino. Os átomos em

vermelho têm estrutura hexagonal e os outros estão em estrutura amorfa.

Os grãos nanométricos da segunda geometria foram gerados utilizando o algoritmo de tesselação de Voronoi [2] implementado pelo programa Atomsk. A Figura 2 mostra um histograma dos tamanhos de grão gerados pelo programa, com valor médio de 60,5 nm.

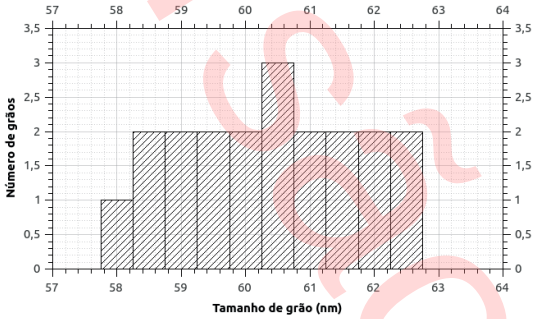


Figura 2 – Histograma do número de grãos para cada intervalo de tamanho.

Nas duas geometrias, as condições de contorno da caixa de simulação foram consideradas periódicas, para garantir que ele represente de forma acurada o interior de um material real.

As simulações foram mantidas à temperatura ambiente (~295ºC) e à pressão de 0 bar pelo uso de um integrador NPT de estilo Nosé-Hoover [1], implementado no programa LAMMPS.

Para a geração das curvas tensão/deformação, a caixa de simulação foi deformada na direção x numa taxa de deformação de 10^{11} s^{-1}. Esse valor muito mais alto que o convencional foi escolhido para adequar o tempo do experimento à escala de tempo possível de ser simulada com os recursos computacionais disponíveis para o trabalho. Isso acontece, pois, o tempo de simulação dessa técnica é diretamente proporcional intervalo total de tempo simulado [1].

Com as curvas tensão/deformação determinadas, os valores de limite de escoamento foram calculados a partir da convenção da tensão correspondente ao ponto de intersecção entre a curva e uma reta paralela a parte linear da curva passando pelo ponto de 0.2% de deformação. Já os valores de limite de resistência foram determinados como os máximos valores de tensão de cada curva.

Resultados e discussão

A partir das curvas tensão/deformação simuladas (Figura 3), observou-se que a presença de grãos nanométricos mudou de forma significativa o comportamento mecânico do material.

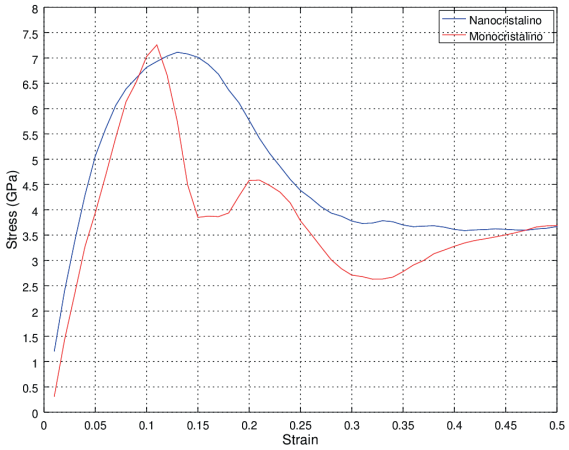


Figura 2 – Curvas tensão/deformação para titânio monocristalino (vermelho) e nanocristalino (azul).

A Tabela 1 resume as propriedades calculadas a partir da curva.

Tabela 1 – Propriedades calculadas da curva.

Estrutura	Tensão limite de escoamento [GPa]	Tensão limite de resistência [GPa]
Monocristalina	4.5	7.25
Nanocristalina	5.7	7.10

Observa-se que a presença de grãos nanocristalinos levou a um aumento da tensão de escoamento do material em aproximadamente 26,7%. Isso pode ser explicado pelos contornos de grão agirem como bloqueio para o movimento das discordâncias no interior do material. Como os contornos são defeitos superficiais, a redução do tamanho de grão leva a um aumento da área dos defeitos, favorecendo sua ação total de bloqueio.

Conclusões

- A presença de grãos nanocristalinos levou a um aumento da tensão de escoamento do material em aproximadamente 26,7%.
- A tensão limite de resistência dos dois materiais foi aproximadamente a mesma.
- A simulação foi capaz de reproduzir o comportamento mecânico geral esperado dos materiais nos estados de tensão definidos.

Referências

[1] D. C. Rapaport, The Art of Molecular Dynamics Simulation. Cambridge University Press, New York; 2004.

[2] H. Pierre, Atomsk: A tool for manipulating and converting atomic data files. Computer Physics Communications. 2015.

Versão Preliminar

Fratura Intergranular Assistida por Oxidação (OAIC) na Superliga de Níquel 718: Uma Análise Crítica da Teoria.

Amanda de Vasconcelos Varela[1]*, Luiz Henrique de Almeida[1]

*avvarela@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado do CNPq
[1]Laboratório de Propriedades Mecânicas, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
A superliga de níquel 718 foi especialmente desenvolvida para operar em temperaturas extremas e ambientes oxidantes. No entanto, acima de 650°C e na presença de oxigênio, a literatura relata um fenômeno fragilizante conhecido como OAIC (*oxidation assisted intergranular cracking*), limitando seu campo de aplicação. A teoria que o descreve foi formulada a partir da consideração de que a oxidação de NbC intergranulares formariam o óxido de natureza frágil Nb_2O_5 nos contornos. A falta de evidências que corrobore esse mecanismo como fonte de Nb, dos pontos de vista cinético e quantitativo, motivou a presente investigação, a partir de ensaios de tração a quente e caracterização por microscopia eletrônica. Os resultados indicam que o papel das tensões internas associadas a precipitação dinâmica da fase endurecedora γ" deve ser considerado na ocorrência no OAIC.
Palavras-chave: liga 718, OAIC, nióbio, fratura intergranular.

Introdução

As superligas a base de níquel detém excelente custo-benefício para aplicação em ambientes hostis devido a combinação de resistência mecânica, resistência a oxidação e estabilidade estrutural em altas temperaturas. A liga 718, particularmente, tem grande importância comercial, sendo usado por décadas nas indústrias aeroespacial e nuclear [1]. Sua matriz γ (Ni-Fe-Cr) é endurecida pelas fases γ' (Ni_3(Al, Ti)) e γ" metaestável (Ni_3Nb). Sua expressiva quantidade de nióbio de até 5% em peso, que favorece a formação de carbetos (Nb,Ti)C e a precipitação de γ", pode levar à segregação do elemento pelos contornos de grãos em condições favoráveis. A literatura relata que, enquanto a 718 está sob carregamento e exposta entre aproximadamente 650 e 850ºC, na presença de oxigênio, o fenômeno chamado de OAIC ocorre e fragiliza o material [2]. Como resultado, uma mudança no modo de fratura é observada, comprometendo as propriedades mecânicas pela fratura frágil intergranular. Pang *et al* [3] identificaram, há 20 anos, uma provável associação entre a fratura de amostras de IN-718 expostas a 700ºC e o enriquecimento superficial de nióbio em experimentos de crescimento de trinca em fluência. Estudos subsequentes sugeriram a dissociação do NbC na presença de oxigênio como a principal fonte de nióbio para induzir a formação do óxido de natureza frágil Nb_2O_5 na região dos contornos de grãos, levando à decoesão dos mais susceptíveis. Posteriormente, vários autores replicaram essa hipótese, apoiada por evidências de NbC aparentemente oxidados após longas horas de exposição a altas temperaturas, embora a caracterização de Nb_2O_5 seja raramente encontrada na literatura [4]. Varela [4] demonstrou recentemente que o tempo de decomposição do NbC não era compatível com a cinética de ocorrência do fenômeno. O estudo sugeriu que a disponibilidade de nióbio teria origem na segregação do elemento para os contornos, para a formação preferencial de γ". De acordo, Alam *et al* [5] demonstraram que, antes da precipitação propriamente dita, grupos de átomos aglomeram-se em co-precipitados em tempos tão curtos quanto 120 segundos, principalmente para formar γ". Assim, torna-se relevante a continuidade desta investigação, que considera a cinética do OAIC, afim de melhor descrever a teoria.

Materiais e métodos

Corpos de prova cilíndricos de tração usinados a partir de uma barra forjada fornecida pela Villares Metals S.A. foram encapsuladas em quartzo, sob vácuo, e submetidas a solubilização a 1050ºC por 1h, seguido de resfriamento em água. Posteriormente, as amostras foram super-envelhecidas nas temperaturas de 800 ou 900°C por 32h. Os ensaios de tração a quente foram realizados na máquina de tração universal EMIC, na taxa de deformação de $3{,}2\times10^{-4}s^{-1}$ e entre 600 e 900ºC, dependendo da condição de tratamento térmico. As superfícies de fratura e a seção longitudinal das amostras ensaiadas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nos microscópios Versa 3D e Tescan Vega 3.

Versão Preliminar

Resultados e discussão

O gráfico apresentado na Figura 1 mostra os valores de ductilidade e limite de escoamento para a condição solubilizada, na qual pode-se destacar a queda brusca no parâmetro de elongação entre 650 e 900°C, além do pico de resistência decorrente da precipitação. A influência do OAIC nesta faixa de temperatura foi confirmada pela observação da fratura intergranular das superfícies de fratura, que aparecem exemplificadas na mesma figura, com as evidências de microcavidades ou faceta dos grãos. As imagens obtidas por MEV para algumas das seções transversais são apresentadas na Figura 2. Para o mínimo de ductilidade a 850°C, com 100% de fratura intergranular, o tempo de ruptura foi de 660s. As trincas secundárias observadas em baixo aumento nos extremos do intervalo do OAIC, apenas nesta temperatura foram identificadas nos últimos 120s, caracterizando uma propagação de trinca catalítica. Com uma cinética de propagação acelerada e o mínimo de ductilidade associado a máxima cinética de precipitação da fase endurecedora γ", os envelhecimentos a 800 e 900ºC por 32h visaram esgotar a disponibilidade de nióbio na matriz, precipitando a fase mais termodinamicamente estável δ e de mesma composição química (Ni_3Nb), a fim de observar o parâmetro de ductilidade.

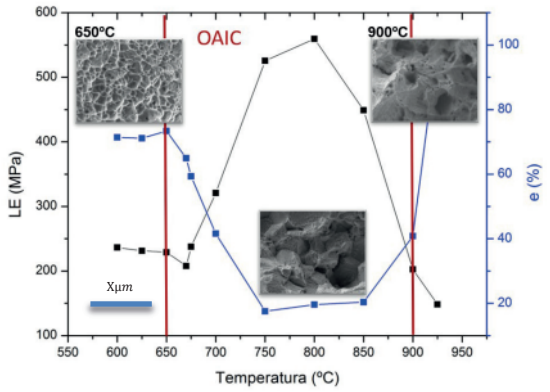


Figura 1 – Intervalo de ocorrência do OAIC representado pela queda brusca de elongação e fratura intergranular progressiva a partir de 650ºC.

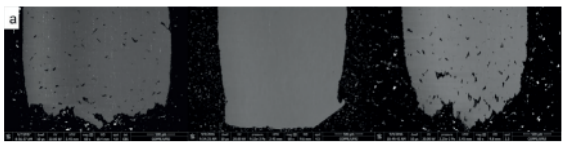


Figura 2 – Imagens de MEV retroespalhado das seções longitudinais das fraturas a (a) 650, (b) 850 e (c) 900ºC, em aumento nominal de 60x.

A Figura 3 mostra as superfícies de fratura das amostras ensaiadas a 850ºC nas condições solubilizada e super-envelhecidas a 800 e 900ºC. É possível constatar que a morfologia facetada, característica da fratura intergranular, dá lugar ao surgimento de microcavidades, o que acompanha um aumento de ductilidade, segundo a Tabela 1.

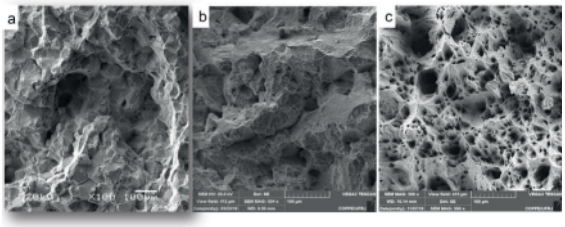


Figura 3 – Imagens de MEV por elétrons secundários das superfícies de fratura a 850ºC nas condições (a) solubilizada (aumento nominal 100x), (b) envelhecida a 800ºC e (c) a 900ºC por 32h (aumentos nominais de 500x).

Tabela 1 – Valores de elongação total em diferentes condições de tratamento térmico.

Temperatura de teste	Condição	Ductilidade (%)
850ºC	Solubilizada (1050ºC/1h)	20,4
	Envelhecida (800ºC/32h)	32,3
	Envelhecida (900ºC/32h)	30,1

Conclusões

A teoria do OAIC justifica a fratura intergranular na Liga 718, em um intervalo de temperaturas, pela decomposição do NbC na presença do oxigênio, com a formação do óxido Nb_2O_5 nos contornos. Em contrapartida, os resultados sugerem que a falta de reprodutibilidade da teoria esteja relacionada a existência de uma fonte primária de nióbio elementar, alternativa ao NbC, justificando a rápida cinética do fenômeno. O estudo indica a precipitação dinâmica de γ" como significativa para a descrição desta teoria.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERJ, FINEP and Villares Metals S.A.

Referências

[1] R.F. Decker, J. Miner. Met. Mater. Soc. (2006) 32–36.
[2] M.C. Rezende, L.S. Araújo, S.B. Gabriel, J. Dille, L.H. de Almeida, J. Alloys Compd. 643 (2015) S256–S259.
[3] X.J. Pang, D.J. Dwyer, M. Gao, P. Valerio, R.P. Wei, 31 (1994) 345–350.
[4] A.V. Varela Fenômeno de Fratura Intergranular Assistido por Oxidação em Superligas de Níquel 718. Dissertação de Mestrado. UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil. (2017).
[5] Alam, T., Chaturvedi, M., Ringer, S. P. & Cairney, *Mater. Sci. Eng. A* 527, 7770–7774 (2010).

Impresso Premium

Versão Preliminar

Versão Preliminar

ANAIS DA 5ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2019

Soldagem e Ensaios Não Destrutivos

Análises magnética e elétrica em aços HP-Nb com diferentes estados de envelhecimento.

Yago Rodrigues de Moraes[1,2]*, Mariana Gaudencio B. Lima[1,2], Clara Johanna Pacheco [1], Gabriela Ribeiro Pereira [1,2]

*yago.dmoraes@poli.ufrj.br, bolsista de IC do CNPq
[1]Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ
[2]Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem – LNDC, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
O objetivo deste trabalho foi analisar duas amostras extraídas de um tubo de aço HP-Nb, com diferentes estados de envelhecimento, por microscopia de força magnética (MFM) e microscopia de força kelvin (KPFM). Os resultados obtidos apresentaram um intenso sinal magnético nos contornos do carbeto de cromo da amostra de estado de envelhecimento I, enquanto, na amostra de estado de envelhecimento III, o fraco contraste observado na imagem MFM foi devido a influência de forças eletrostáticas. Em ambas as amostras a técnica de KPFM foi capaz de diferenciar as fases presentes em suas microestruturas.

Palavras-chave: Microscopia de Força Magnética, Microscopia de Força Kelvin, Aços HP-Nb, Envelhecimento.

Introdução

Tubos de aço austenítico HP modificados ao Nióbio, resistentes a alta temperatura e pressão, são amplamente utilizados na indústria petroquímica, sendo estes submetidos a condições severas durante sua operação. Apesar da sua elevada resistência mecânica e à corrosão, a exposição prolongada destes a tais condições resulta no fenômeno de evolução microestrutural, o qual é classificado em diferentes estados de envelhecimento [1].
Como reportado na literatura [2], as mudanças microestruturais ocasionadas no material causam variações nas propriedades magnéticas do mesmo, as quais podem ser detectadas por técnicas como a microscopia de força magnética (MFM).
Desta forma, através da técnica de MFM, a qual é uma variação do método de AFM, é possível observar estruturas de domínios magnéticos e detectar a variação do sinal magnético ao longo da superfície da amostra. Devido à alta sensibilidade e resolução de 20 nm, o MFM é capaz detectar sinais magnéticos de baixa intensidade [2]. Contudo, neste caso, a influência das cargas elétricas ou do potencial elétrico da superfície podem influenciar no sinal detectado pelo MFM e, portanto, a separação dos sinais elétricos e magnéticos se faz importante [3]. Para tal, a técnica de microscopia de força kelvin, a qual possui a capacidade de fornecer informações quantitativas a respeito do potencial elétrico da superfície, se mostrou ideal.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar as respostas magnéticas e elétricas em amostras de aço HP modificado ao nióbio, com diferentes estados de envelhecimento, através das técnicas de MFM e KPFM.

Materiais e métodos

Foram analisadas duas amostras de aços HP modificado ao nióbio, com diferentes estados de envelhecimento (Tabela 1) e dimensões de 12 mm x 10 mm x 5mm.
Em adição, as amostras estudadas foram extraídas de diferentes regiões de um tubo de reforma cujo tempo de operação foi de 107.000 horas. Tais amostras estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Descrição das amostras

Amostras	Estados de Envelhecimento
A	I
B	III

Para uma primeira abordagem, as amostras foram submetidas a uma preparação metalográfica e, em seguida, analisadas pelo microscópio eletrônico de varredura (FEI FEG Versa 3D Dual Beam), no modo de elétrons retroespalhados. Após a identificação das fases presentes, em cada amostra, estas foram caracterizadas pelas microscopias de força magnética e força kelvin (MFM e KPFM).

As caracterizações das respostas magnética e elétrica foram realizadas pelo equipamento *Nanosurf FlexAFM*, através da varredura de uma ponta condutora, revestida com cobalto (Si-Co), sobre a superfície das amostras. Previamente a realização da análise, as amostras foram

Versão Preliminar

posicionadas sobre um imã permanente com o objetivo de magnetizar permanentemente as fases ferromagnéticas, aprimorando, assim, a sensibilidade de detecção da medida.

Para a obtenção da imagem MFM foi utilizado o modo *Double Pass*, no qual, inicialmente, realiza-se a varredura na superfície da amostra, obtendo a topografia e, posteriormente, a sonda é movida a uma altura constante de aproximadamente 150 nm. As medidas KPFM foram realizadas através do modo de modulação de amplitude em *single pass*, com excitação mecânica do cantilever a sua frequência de ressonância.

Resultados e discussão

Na microscopia MEV da amostra A, com estado de envelhecimento I, foram observados carbetos de cromo e nióbio em sua microestrutura (Figura 1(a)). Na análise magnética por MFM (Figura 1(b)), assim como observado por [2], foi notado um intenso sinal magnético e um contraste fraco e homogêneo na matriz austenítica e no interior dos carbetos. Na medida KPFM (Figura 2(c)) notou-se diferentes contrastes entre a matriz e o interior dos carbetos, devido a variação de função trabalho entre eles. Tal fato reforça a hipótese de o sinal analisado nos contornos do carbeto de cromo serem, de fato, magnéticos, além de evidenciar a possibilidade de diferenciação das fases presentes na amostra pelo KPFM.

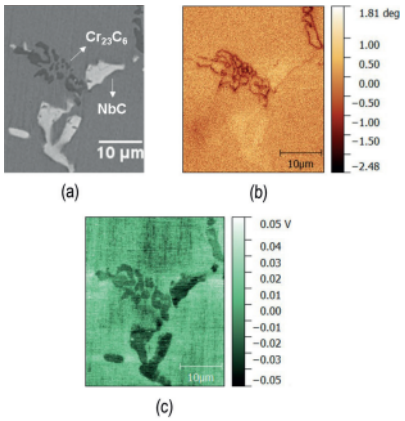


Figura 1. Resultados da Amostra A, com estado de envelhecimento I: (a) Micrografia MEV; (b) Imagem MFM; (c) Imagem KPFM.

Na amostra B, com estado de envelhecimento III, foi possível identificar a presença de carbetos de cromo e fase G em sua microestrutura, como ilustrado na Figura 2 (a). Na imagem MFM (Figura 2(b)), foi notado um fraco contraste entre o carbeto de cromo, e a matriz austenítica. Já na medida elétrica por KPFM (Figura 2(c)), foi possível notar evidentes diferenças de contraste entre o carbeto de cromo, fase G e a matriz austenítica.

Em adição, de acordo com as imagens KPFM e MFM da amostra B (Figura 2(b) e 2(c)), o contraste detectado pela análise magnética foi influenciado pelas diferenças entre as forças eletrostáticas detectadas pelos KPFM.

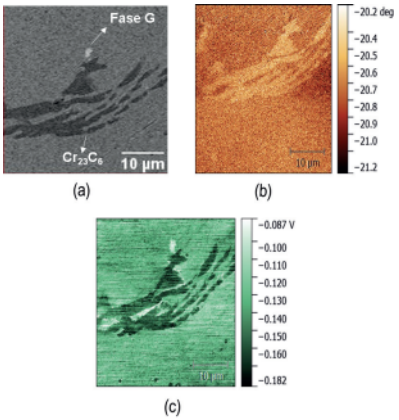


Figura 2. Resultados da Amostra B, com estado de envelhecimento III: (a) Micrografia MEV; (b) Imagem MFM; (c) Imagem KPFM.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos, a amostra A apresentou resposta magnética no contorno dos carbetos de cromo. Além disso, foi observada resposta elétrica no interior dos carbetos de nióbio e cromo. Já a amostra B apresentou apenas resposta elétrica. Por fim, ambas as amostras tiveram seus carbetos, fase G e matriz diferenciados pela técnica de KPFM.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Petrobrás pelas amostras cedidas e a CAPES e CNPq pelo auxílio financeiro.

Referências

[1] F. Queiroz, "Caracterização Microestrutural Em Função Da Temperatura De Serviço De Tubos De Aços Hp-Modificados Ao Nb E Ti Envelhecidos Em Fornos De Reforma A Vapor," Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE/UFRJ), 2017.

[2] M. P. Arenas *et al.*, "Separating the influence of electric charges in magnetic force microscopy images of inhomogeneous metal samples," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 446, pp. 239–244, 2018.

[3] M. Jaafar, O. Iglesias-Freire, L. Serrano-Ramón, M. R. Ibarra, J. M. de Teresa, and A. Asenjo, "Distinguishing magnetic and electrostatic interactions by a Kelvin probe force microscopy- magnetic force microscopy combination," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 1, pp. 552–560, 2011.

Preprint

Inspeção de Defeito em Chapa de Aço 1020 por Simulação Computacional de Correntes Parasitas

Kaíque do Rosário Oliveira[1]*, Cesar Giron Camerini[1], Vitor Manoel Silva[2], Gabriela Ribeiro Pereira[1]

*kiq.oliveira@poli.ufrj.br, bolsista de IC da Coppetec
[1]Universidade Federal do Rio de Janeiro - Av. Athos da Silveira Ramos, 149 - Cidade Universitária - Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ,
[2]Laboratório de Ensaio Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem, Av. Pedro Calmon, s/n - Cidade Universitária - Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
Na preparação de bobinas para a técnica de correntes parasitas, é importante o conhecimento do comportamento da geometria da bobina em sua eficiência na detecção de defeitos em materiais inspecionados. Neste trabalho, são avaliados os resultados obtidos a partir de simulação de uma bobina absoluta em forma de "D" sobre uma chapa de aço carbono revestida com material isolante, na qual foi usinado um defeito de corrosão na superfície superior da chapa. Para a simulação de todo o sistema, utilizou-se o *software* Comsol *Multiphysics* para resolução das modelagens e avaliação dos resultados. Com o objetivo de se conhecer a capacidade de detecção do defeito sobre diferentes espessuras de revestimento, houve a variação do *liftoff* do modelo, replicando as espessuras de 5, 10 e 15 mm, havendo detecção apenas na menor.
Palavras-chave: ensaios não-destrutivos, correntes parasitas, defeitos por corrosão, simulação por elementos finitos.

Introdução

O ensaio de correntes parasitas é um método que pode ser largamente utilizado para detecção de defeitos em materiais condutores [1, 2]. Estudos recentes têm utilizado técnicas de simulação computacional para poder avaliar os parâmetros utilizados na inspeção e modelamento ideal das bobinas. O *software* Comsol *Multiphysics* tem sido largamente utilizado para a simulação prévia de ensaios não destrutivos, o qual utiliza o método dos elementos finitos para a resolução das modelagens. Com os resultados obtidos, visa-se analisar a variação do sinal da resistência obtida pela bobina e identificar quais dos valores de *liftoff* utilizados permitem a detecção do defeito.

Materiais e métodos

Como base para a modelagem computacional, foi utilizado o Comsol *Multiphysics*, criando a geometria da bobina, chapa e consequentes *liftoff* de 5, 10 e 15 mm, devido à existência do revestimento isolante. Modelou-se uma chapa de aço SAE 1020 com espessura de 6,35 mm com um defeito da forma de uma calota esférica, de modo que represente uma perda de espessura de 50% da chapa, e um raio igual a espessura, podendo ser visto na Figura 1. Utilizou-se uma bobina absoluta, a qual possui 400 enrolamentos de fios de cobre AWG 40, sendo excitada por uma voltagem senoidal com pico de 5 V e produzido em núcleo polimérico de forma que tenham secção transversal semelhantes a letra "D", como pode ser visto na Figura 2.

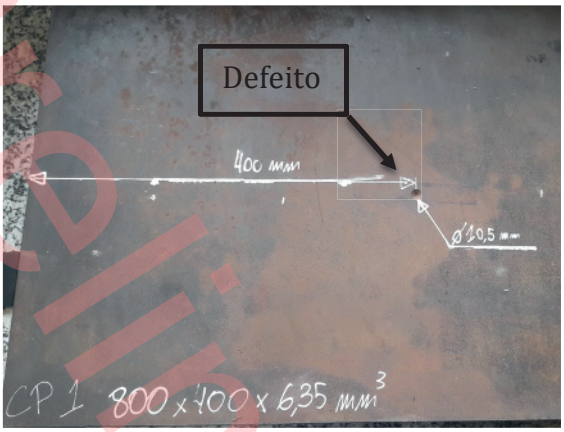


Figura 1. Chapa com Defeito.

Aplicou-se os respectivos materiais em cada elemento da simulação, levando em conta suas permeabilidades relativas, permissividade e condutividade elétrica. Visando facilitar a simulação sem ocorrência de erro, aplicou-se uma série de procedimentos de facilitação e otimização da simulação [3, 4]. Para as bobinas, escolheu-se a utilização da bobina do tipo *Numeric*, com secção constante durante todo o enrolamento da bobina e sua voltagem de pico. Optou-se ainda por uma malha tetraédrica em todo o modelo, utilizando um maior refinamento na bobina, para que haja menor erro, uma intermediária na chapa e outra mais grosseira no restante do ambiente da simulação.

Versão Preliminar

Para a aquisição dos dados da simulação, foram simulados 20 pontos, percorrendo uma linha reta acima da chapa e do defeito, com o *liftoff* sendo a distância entre essa linha e o material de inspeção.

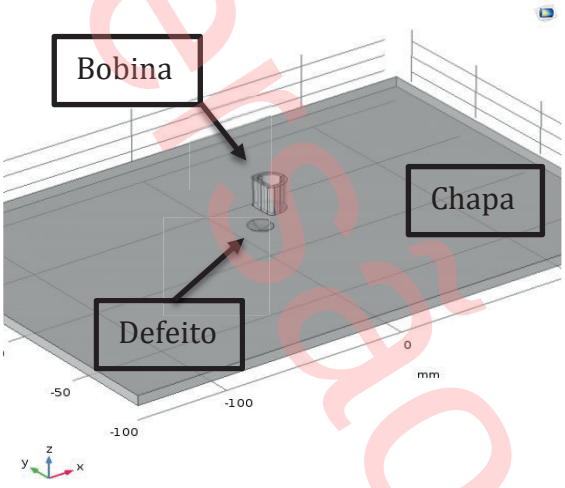


Figura 2 - Imagem do Modelo Computacional.

Resultados e discussão

Utilizando os resultados obtidos na simulação, foram produzidas as linhas da variação da resistência da bobina em cada ponto acima da chapa. Na Figura 3, são plotadas as variações da resistência da bobina em relação aos *liftoff* (LF) utilizados.

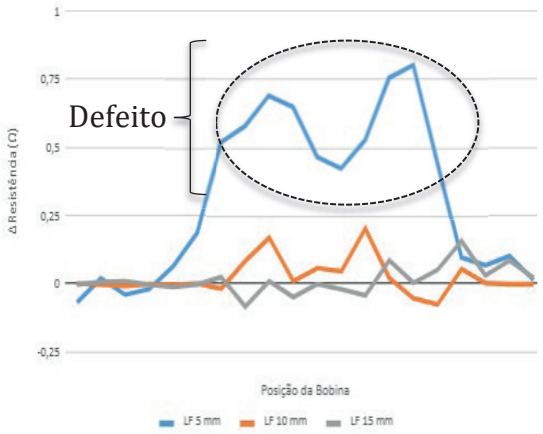


Figura 3 - Gráfico da variação da resistência pela posição ao longo da chapa.

Pode-se observar que o sinal do defeito refere-se à região onde há uma grande mudança de resistência da bobina, o que forma dois picos, no início e fim da detecção do sinal. De acordo com a literatura [5], há uma perda de capacidade na detecção de sinal de acordo com o aumento do *liftoff*, o que nos permite identificar o defeito apenas em no de 5 mm.

Para os maiores *liftoffs*, já há grande perda de capacidade de detecção, aparentando apenas algumas pequenas variações, que são de níveis da ordem dos ruídos.

Conclusões

Portanto, nota-se a importância de se usar a simulação como uma ferramenta de se otimizar a inspeção de defeitos em aço carbono. Com isso, pode-se reduzir o tempo que é comumente gasto em testes experimentais e sua subsequente avaliação, obtenção de dados e resolução dos limites de inspeção da bobina.

Referências

[1] M Rainer Pohl, A Erhard, H. J Montag, H. M Thomas, and H Wüstenberg. NDT techniques for railroad wheel and gauge corner inspection. NDT & E International, 37(2):89–94, March 2004.

[2] G..Sposito, G., Ward, C., Cawley, P., Nagy, P. B., & Scruby, C. (2010). *A review of non-destructive techniques for the detection of creep damage in power plant steels. NDT & E International, 43(7), 555–567*.

[3] T. P. Theodoulis, J. Martinos, and N. Poulakis. Numerical results for the WFNDEC 2012 eddy currents benchmark problem. The 39th Annual Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation (2013).

[4] J. M. Rebello, C. Camerini , J. V. Rocha , and M. C. Areiza. 2012 eddy current benchmark modeling of impedance variation in coil due to a thin longitudinal through-wall notch in an inconel 600 tube. The 39th Annual Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation (2013).

[5] P. J. Shull, Nondestructive Evaluation: Theory, Techniques, and Applications (2002).

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Uso de técnicas de *machine learning* para classificação dos estados de envelhecimento de um aço inoxidável austenítico HP

Natalie C. de Siqueira[1,2], Priscila D. de Almeida[1,2], Gabriela R. Pereira[1,2]

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

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

[2]Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, DMM-PEMM-COPPE-UFRJ

CEP 21941-596, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo classificar os estados de envelhecimento 3, 4, 5 e 6 de uma amostra de aço inoxidáveis austeníticos da classe HP através dos sinais obtidos de um ensaio não destrutivos de ultrassom. A aplicação de aprendizado de máquina aos ensaios não destrutivos permite uma integração única, visando aumentar a probabilidade de detecção e monitoramento de descontinuidades presentes nos materiais inspecionados. A metodologia adotada emprega processamento de sinais e extração de características do sinal ultrassônico. Desta forma, os parâmetros extraídos serviram para alimentação de uma rede neural artificial. Os resultados obtidos até o presente momento mostraram-se promissores.

Palavras-chave: aprendizado de máquinas, classificação, ultrassom, aço HP.

Introdução

O emprego de inteligência artificial, mais especificamente *machine learning*-ML (aprendizado de máquinas), na área de ensaios não destrutivos tem atraído cada vez mais o interesse de diversos setores da indústria. A manutenção preditiva permite a inspeção e monitoração de forma a antecipar eventuais problemas e falhas dos materiais. O ensaio não destrutivo de ultrassom é uma técnica bem consolidada na indústria para detecção e dimensionamento de descontinuidades[1,2]. Desta forma buscou-se avaliar a classificação dos estados de envelhecimento em um aço HP com o uso do ensaio de ultrassom aliado ao uso técnicas de *machine learning*.

Materiais e métodos

As amostras analisadas pertencem a liga austenítica HP fundida por centrifugação. Foi desenvolvido um sistema para aquisição de sinais de forma automática e um aplicativo, para aumentar a quantidade de dados analisados. Os sinais de ultrassom foram obtidos sobre quatro condições diferentes de envelhecimento. O ensaio de ultrassom convencional utilizou a técnica pulso-eco com transdutor de ondas longitudinais e frequência central de 1,6 MHz. Para cada análise foram aquisitados, com um osciloscópio com frequência de amostragem de 500 MA/s, 396 sinais *A-scans*. Os sinais aquisitado foram processados em uma rotina para aplicação de filtros escolhidos como forma de reduzir o ruído presente no sinal devido aos equipamentos eletrônicos. A montagem experimental do ensaio pode ser vista na figura 1.

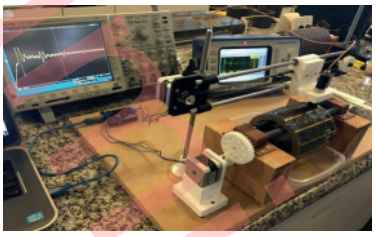


Figura 1: Montagem experimental do ensaio de ultrassom demonstrando as regiões de aquisição.

A etapas de pré-processamento assim como a criação dos algoritmos de *machine learning* foram feitos em linguagem Python. Sobre os dados aquisitados foram feitas a extração de 43 característica. Para o treinamento do modelo que será criado para classificar os diferentes estados de envelhecimento, os dados foram divididos em 90% para treinamento e 10% para teste.

Versão Preliminar

Resultados e discussão

Foram testadas algumas técnicas para determinar quais as *features* mais relevantes para alimentação dos algoritmos. A que obteve melhor resultado foi a aplicação de *Random Forest*, com redução para 27 *features*. Com isso, os algoritmos foram treinados e os resultados apresentados na tabela 1.

Tabela 1 Modelos de ML aplicados aos dados obtidos do sinal A-scan.

Modelo de ML	Acurácia do modelo [%]
Extra Tree	93,01
Support Vector Machine - SVM	92,31
Gradient Boosting	91,61
Neural Network	91,61
Random Forest	90,21
KNN	88,11
Decision Tree	83,22

Desta forma, o modelo que obteve o melhor valor de acurácia foi o *Extra Tree* com 93,01%. Este tipo de algoritmo implementa um estimador que se ajusta a um número de árvores de decisões (*Decision Tree*) randomizadas em várias subamostras do conjunto de dados e usa a média para melhoras a acurácia do modelo [3]. Sobre o modelo criado aplicou-se um novo conjunto de dados para validação obtendo assim uma acurácia no conjunto de teste de 86.16%. A matriz de confusão para os dados de teste é apresentada na figura 2.

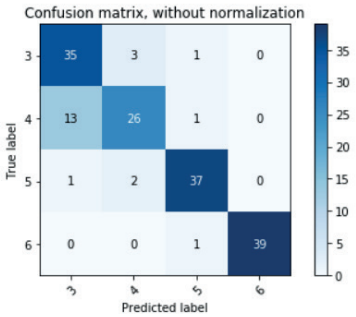


Figura 2: Matriz de confusão para os estados de envelhecimento 3,4,5 e 6.

Conclusões

A metodologia empregada para classificação dos estados de envelhecimento utilizando técnicas de *machine learning* demonstraram um elevado potencial. Porém, melhorias são necessárias na topologia dos algotimos afim de aumentar sua capacidade de generalização. Mais estudos devem ser realizados para comprovar essa metodologia.

Agradecimentos

Agradecimentos à equipe do LNDC, à Petrobras e a CAPES.

Referências

[1] I. C. Silva and J. M. A. Rebello, "The Use of Artificial Neural Network in the Classification of Pulse-Echo and TOFD Ultra-Sonic Signals," vol. XXVII, no. 4, pp. 394–398, 2005.

[2] N. C. de Siqueira *et al.*, "Characterization of the aging state of modified HP steels by ultrasonic signal processing and the effect of creep voids in the interdendritic region," *J. Mater. Res. Technol.*, no. x x, pp. 1–5, 2018.

[3] A. Geron. Hands-On Machine Learning with Sckit-Learn & TensorFlow. Ed. O'Reilly.

Versão Preliminar

Modelagem de transdutores piezoelétricos para caracterização de amostras porosas por ensaio ultrassônico – Parte 1

Paulo Fernando Villafañe Garcia[1]*, Priscila Duarte de Almeida[2], Gabriela Ribeiro Pereira[2]

*pfvg@petrobras.com.br, aluno de mestrado
[1]Laboratório de Mecânica de Rochas, CENPES-Petrobras, 21941-915, Rio de Janeiro, RJ
[2]Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, PEMM-COPPE-UFRJ, 21941-596, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
O objetivo maior deste trabalho é criar modelos otimizados de transdutores ultrassônicos de ondas longitudinais e cisalhantes para caracterização de propriedades acústicas de rochas. Nesta primeira parte do trabalho modelou-se, em simulador comercial de elementos finitos, um sistema ultrassônico não otimizado, composto por transdutor emissor de ondas longitudinais, transdutor receptor e amostra cilíndrica, operando pelo método de transmissão. O modelo foi validado experimentalmente para uma amostra não porosa de alumínio 6061-T6.
Palavras-chave: onda, elasticidade, elementos finitos, transdutor, ultrassom.

Introdução

A caracterização acústica de amostras de rochas em laboratório, com equipamento ultrassônico, é uma realidade desde 1960 com os primeiros trabalhos de Francis Birch[1] pelo método de transmissão. Desde então, a tecnologia de transdutores piezoelétricos para ensaios em laboratório com rochas pouco avançou, com a maioria dos trabalhos de caracterização de propriedades acústicas de rochas utilizando transdutores comerciais.

No trabalho de caracterização de rochas por ensaios acústicos com propagação de ondas cisalhantes (ondas-S), frequentemente trabalha-se com sinais ruidosos e/ou muito atenuados devida à alta porosidade ou grande quantidade de microfissuras presente em muitos tipos de amostras de rocha inconsolidadas. Nestes tipos de sinais, torna-se muito difícil a identificação precisa do tempo de transito t_{pt} que um pulso leva para percorrer uma amostra. De modo a diminuir a incerteza associada a leitura de t_{pt} no osciloscópio, este trabalho tem como objetivo final o projeto otimizado de transdutores piezoelétricos que permita obter claramente t_{pt} para diferentes materiais analisados.

A primeira parte deste trabalho consiste em validar experimentalmente um modelo numérico de propagação de onda longitudinal (onda-P) em elementos finitos (FEM) com amostra de alumínio.

Materiais e métodos

O simulador de FEM utilizado foi o COMSOL. A formulação utilizada para este caso inicial foi a da Teoria da Elasticidade clássica em regime transiente, que utiliza a Equação de Cauchy para sólidos contínuos sob esforços externos que variam no tempo. Assumiu-se que todos os domínios são isotrópicos e homogêneos. O modelo 2D axissimétrico sem malha é ilustrado na Figura 1.

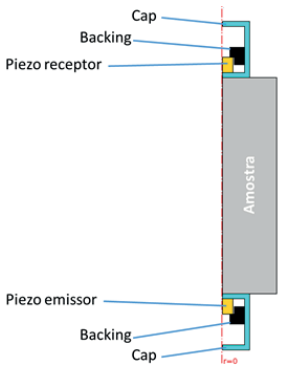


Figura 1 – Modelo 2D axissimétrico do sistema composto por transdutores e amostra.

A malha do modelo foi composta por elementos triangulares isoparamétricos quadráticos não-estruturados do tipo Serendipity. O tamanho característico máximo dos elementos L_h foi imposto pela seguinte relação[2]:

$$L_h = V_p / f_{max} / N \quad \text{Eq. 1}$$

onde f_{max} é a frequência máxima de interesse (obtido experimentalmente), V_p é a velocidade de propagação de onda-P e N é a quantidade de comprimentos de onda presentes em um elemento.

O *time step* do *solver* numérico foi definido por:

$$\Delta t = CFL / f_{max} / N \quad \text{Eq. 2}$$

onde *CFL* é o parâmetro de controle de dispersão numérica que correlaciona o tamanho máximo dos elementos com o *time step*[3].

O sinal de entrada foi modelado por um pulso triangular de amplitude 20 V e duração de 0,1 µs.

A bancada experimental (vide Figura 2) consistiu de um osciloscópio, um conjunto gerador/receptor de pulso (do tipo impulso, taxa de repetição de 20 Hz e amplitude 100 V, filtro passa-banda de recepção

entre 30 e 500 kHz), cabos e conexões elétricas e um par de transdutor de ondas longitudinais com frequência de trabalho f_c = 150 kHz.

Figura 2 – Bancada experimental para ensaio ultrassônico.

O ensaio em laboratório foi realizado com amostra de alumínio 6061-T6 de dimensões 2"x4" acoplado os transdutores em suas faces opostas utilizando mel. O arranjo pode ser visto na Figura 3.

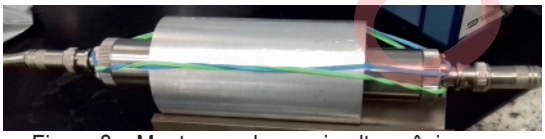


Figura 3 – Montagem de ensaio ultrassônico para alumínio (acima) e arenito (abaixo).

Resultados e discussão

O modelo foi simulado para diferentes valores de *CFL*, *N* e ζ (fator de amortecimento mecânico dos elementos piezoelétricos) até obter-se uma malha cujo modelo fornecesse uma resposta representativa, ou seja, a mais próxima possível do sinal obtido em laboratório. A Tabela 1 apresenta os valores da massa específica ρ, V_p e *N* assumidos para cada domínio modelado de modo a aumentar a representatividade do modelo.

Tabela 1 – Propriedades físicas e numéricas do modelo em FEM.

Domínio	Material	ρ [kg/m3]	V_p [m/s]	*N* (adim.)
Amostra	Alum.[1]	2700	6229	20
Cap	Aço[2]	7757	5800	120
Backing	MPDA[3]	1205	2820	Auto.[4]
Piezo.	PZT-7A[5]	7700	-	Auto.[4]

[1]Alumínio 6061-T6 (prop. de fábrica)
[2]Aço inox duplex 2101 (biblioteca COMSOL)
[3]Hartmann & Jarzynski, 1972[4]
[4]Malha automática do tipo *Extremely Fine*
[5]Biblioteca COMSOL

A Figura 4 ilustra a malha gerada para a simulação com alumínio, assumindo *CFL* = 0,1. A Figura 5 mostra como o sinal obtido pelo modelo com alumínio, para ζ = 0,1, se aproxima bastante do obtido experimentalmente, mesmo sem aplicação de filtro. Em ambas as respostas, obteve-se claramente t_{pt} entorno de 17 µs.

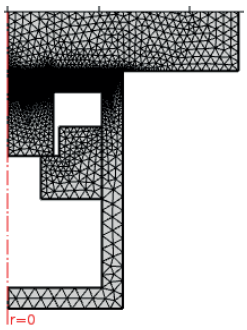


Figura 4 – Malha para o modelo com alumínio.

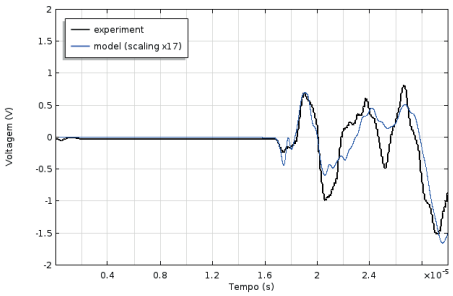


Figura 5 – Comparativo de sinais obtidos por simulação e experimentalmente com amostra de alumínio.

Conclusões

O modelo pôde ser validado experimentalmente, indicando que o mesmo, na configuração atual, tem condições de ser melhorado e adaptado para casos mais complexos em trabalho futuro, como construção de modelo 3D, polarização dos elementos piezoelétricos para emissão de ondas-S, diferentes disposições de elementos piezoelétricos dentro dos transdutores e aumento de complexidade geométrica da amostra ao se trabalhar com modelo poroso.

Agradecimentos

O autor principal agradece a Petrobras e PEMM pelos recursos e oportunidade de pesquisa.

Referências

[1] F. Birch, *The Velocity of Compressional Waves in Rocks to 10 Kilobars, Part I*, Geophysical Research, vol. 65, p. 20, 1960.
[2] G. Cohen, S. Pernet, *Finite Element and Discontinuous Galerkin Methods for Transient Wave Equations*, subchapter 3.4, 2017.
[3] P. Burrascano, S. Callegari, A. Montisci, M. Ricci, M. Versaci, *Ultrasonic Nondestructive Evaluation Systems – Industrial Application Issues*, subchapter 2.4, 2015.
[4] B. Hartmann, J. Jarzynski, *Polymer sound speeds and elastic constants*, NTIS, 1972.

Versão Preliminar

Inspeção eletromagnética não-destrutiva em chapas espessas e revestidas

Vitor Manoel de Araújo Silva[1,2]*, Cesar Giron Camerini[1,2], Lucas Braga Campos[2], Gabriela Ribeiro Pereira[1,2]

*vmsilva@metalmat.ufrj.br, aluno de doutorado
[1]Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ
[2]Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem Av. Pedro Calmon, s/n - Cidade Universitária - Ilha do Fundão, Rio de Janeiro - RJ, 21941-596

Resumo
A cadeia produtiva do petróleo constitui um ramo econômico altamente dependente dos equipamentos metálicos, com destaque para aqueles produzidos com o aço carbono. Para atuar como linhas submersas, dutos de elevadas espessuras e revestidos são fabricados, os quais precisam ser inspecionados rotineiramente a fim de evitar falhas e rupturas. Este trabalho tem o objetivo de avaliar, em chapas espessas de aço carbono, a capacidade de detecção da técnica de correntes parasitas com magnetização por um ímã permanente. Foram realizados testes em chapas de diferentes espessuras, com e sem camada de revestimento. Os resultados revelam que o ímã comercial escolhido permite a detecção de corrosão externa com revestimento de até 10 mm. No entanto, não foi possível identificar a corrosão interna.

Palavras-chave: Correntes parasitas, magnetização externa, corrosão, aço carbono, revestimento.

Introdução

A produção de petróleo no mar demanda um constante aprimoramento dos mais diversos setores da engenharia. Na engenharia de dutos, o aumento da lâmina d'água aliado a meios corrosivos exigem aços de elevada espessura, em torno de 30 mm, revestidos com polímeros e compósitos com o intuito de garantir o isolamento térmico, resistência mecânica e resistência à corrosão aos dutos. Todas estas mudanças são desafiadoras do ponto de vista da inspeção, especialmente quando as condições das linhas só permitem a inspeção pelo lado externo. De acordo com [1], equipamentos comerciais que utilizam a técnica de correntes parasitas com magnetização externa são capazes de inspecionar estruturas de aço carbono de até 30 mm utilizando eletroímãs para magnetização do aço. O objetivo deste trabalho é entender se com a utilização de um ímã permanente é possível obter resultados satisfatórios.

Materiais e métodos

Foram utilizadas chapas de aço carbono com 800 x 400 mm² e espessuras de acordo com a Tabela 1. Em cada uma das amostras foi usinado um furo com profundidade equivalente à metade da espessura e diâmetro correspondente ao dobro. O formato dos defeitos foi de calota esférica simulando perda de espessura por corrosão.

Tabela 1 – Espessura dos corpos de prova utilizados

Amostra	Espessura (mm)
1	6,35
2	10
3	12,7
4	20

As amostras foram inspecionadas com o defeito e a sonda do mesmo lado da chapa, denominado corrosão externa assim como de lados opostos, equivalente à corrosão interna. Adicionalmente, em ambas situações de corrosão, foram realizados testes com e sem revestimento acrílico de 10 mm de espessura. Os testes ocorreram baseados na inspeção por correntes parasitas com magnetização externa. O equipamento de correntes parasitas utilizado foi o Omniscan MX ECA, com duas bobinas de 1000 voltas cada, conectadas de maneira diferencial e operando a 4 kHz. Para a magnetização externa um ímã permanente comercial LM-300 com função de magnetizar e desmagnetizar foi empregado. Os gráficos com resultados da inspeção foram gerados com o software MatLab®. Por fim, a curva de magnetização do aço das amostras foi obtida com o magnetômetro de amostra vibrante Lake Shore – Modelo 7404.

Resultados e discussão

Nos resultados a seguir estão resumidas somente as situações mais críticas do ponto de vista da

Versão Preliminar

inspeção. A Figura 1 demonstra o ensaio realizado para a amostra 1, com 6,35 mm de espessura e corrosão externa. Nota-se que nas situações com e sem o revestimento houve plena detecção.

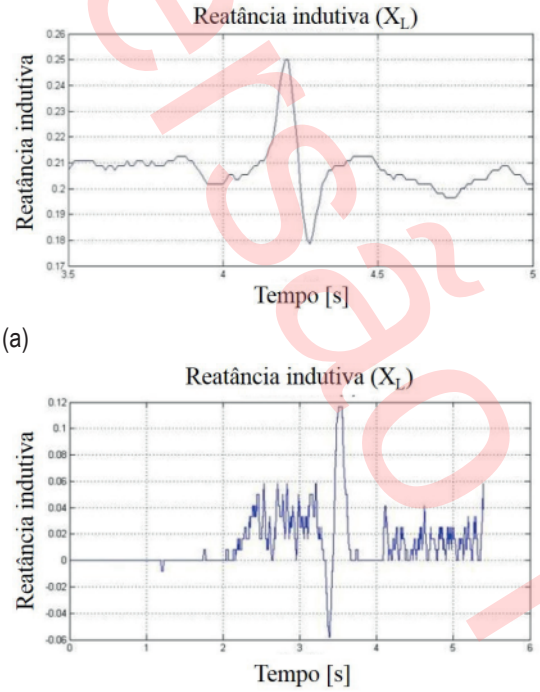


Figura 1. Resultado da inspeção para amostra 1. Corrosão externa. Parte (a) sem revestimento e (b) com revestimento.

A Figura 2 mostra o resultado da inspeção para o mesmo corpo de prova anterior. Neste caso, porém, está demonstrado o caso para corrosão interna e sem revestimento. De acordo com a literatura [1], que utilizou metodologia de inspeção semelhante, é possível afirmar que o sinal apresentado na figura não corresponde à detecção do defeito.

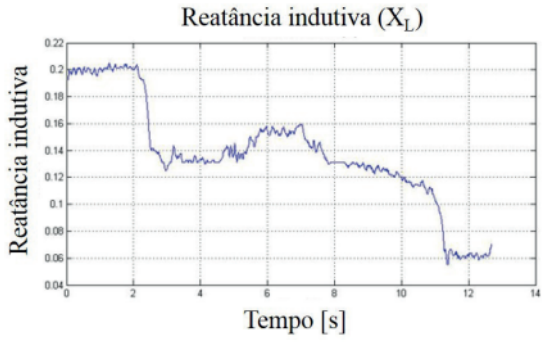


Figura 2. Resultado da inspeção para a amostra 1. Corrosão interna. Inspeção sem revestimento.

Os trabalhos anteriores pesquisados [1, 3], indicam que para inspeção de defeitos internos em aço carbono, como na Figura 2, é necessário garantir certo nível de magnetização do aço, próximo à saturação magnética. O objetivo desta medida é elevar a profundidade de inspeção. Com a utilização do VSM neste estudo, obteve-se os valores de magnetização em função do campo aplicado, conforme a Figura 3. Nota-se que o início da saturação ocorre ao redor de $0{,}5x10^4$ Oe. No entanto, o campo fornecido pelo ímã permanente disponível para os testes é de apenas 640 Oe, como indicado na figura. Tal valor está muito aquém do necessário para a região de saturação, o que explica a ausência de detecção quando o defeito é interno.

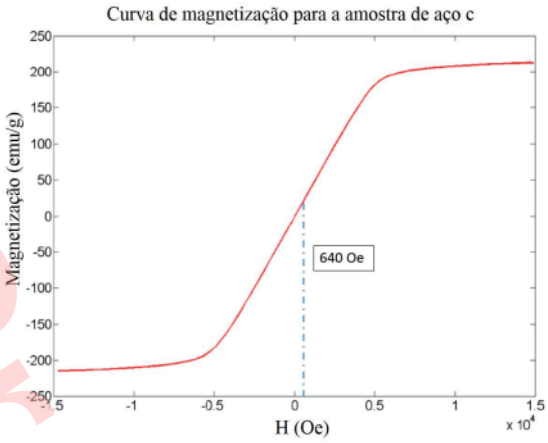


Figura 3. Curva de magnetização para o aço que compõe os corpos de prova.

Conclusões

Com os resultados apresentados, nota-se que o ímã permanente é eficiente para detecção de corrosão externa com revestimento de até 10 mm. Em contrapartida, defeitos internos não foram detectados.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Petrobras e Capes pelo financiamento da pesquisa.

Referências

[1] F. Foucher, A. Kalai, W. Kelb, S. Ramadan, J. Delemontez, WCNDT, Munich, 2016.
[2] P.C. Henriques, R.O. Carneval, Ensaio Não-Destrutivo por Correntes Parasitas, Dited, Rio de Janeiro, 1990.
[3] K. Reber, A. Bönisch. PPSA Seminar, Aberdeen, 2010.

Versão Preliminar

Avaliação da resposta magnética de amostras de aço HP submetidas a tratamento térmico

Iane de Araújo Soares[1,2]*, Yago Rodrigues de Moraes[1,2], Clara Johanna Pacheco[2], Matheus Campolina Mendes[1], Gabriela Ribeiro Pereira[1,2]

*iasoares@metalmat.ufrj.br, (mestrado)
[1]Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil
[2]Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem - LNDC, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
No presente trabalho foi utilizada a técnica de microscopia de força magnética (MFM) para avaliar a resposta magnética de amostras de aço HP submetidas a tratamento térmico. Com a finalidade de simular o surto de temperatura, quatro amostras foram expostas a aquecimentos em temperaturas e tempos definidos. Com base nos resultados obtidos foi observada resposta magnética nos contornos dos carbetos na amostra que passou por aquecimento de 1050°C.

Palavras-chave: Surto de temperatura, caracterização magnética, MFM.

Introdução

O hidrogênio é o insumo fundamental nos processos de hidrorefinamento e limpeza de contaminantes, assim como em processos na fabricação de fertilizantes. A sua produção é realizada em fornos de reforma a vapor entre hidrocarbonetos e vapor d'água, em uma reação altamente endotérmica, na presença de catalisadores.

Devido a essa grande necessidade de absorver calor, emprega-se o aço austenítico HP, pois além de suportar altas temperaturas, apresenta elevadas propriedades mecânicas e resistência à corrosão [1]. Todavia, falhas podem ocorrer durante a operação denominada de surto de temperatura [2].

O surto de temperatura é uma falha que ocasionalmente leva à nucleação de trincas. Esta falha ocorre devido a alguma anomalia na operação dos fornos, que gera o bloqueio do fluxo interno e consequentemente causa a interrupção da reação endotérmica provocando um sobreaquecimento na parede do tubo. Em seguida, o rápido resfriamento produz na matriz austenítica uma morfologia de pequenas partículas de aglomerados de carbetos de nióbio [2].

Neste trabalho foi usada a microscopia de força magnética com o objetivo de estudar a resposta magnética em amostras que foram submetidas a tratamento térmico em temperaturas típicas da ocorrência de surto em aços HP.

Materiais e métodos

Foram analisadas quatro amostras, retiradas de um segmento de tubo que apresentou estado de envelhecimento V conforme critério estabelecido em [1]. Dessas amostras, três passaram por um tratamento térmico com a finalidade de simular a ocorrência de surto de temperatura [2]. A amostra F1 não foi tratada termicamente, contudo as amostras F2, F3 e F4 passaram por dois aquecimentos, sendo o primeiro aquecimento com duração de 30 minutos e o segundo aquecimento no decorrer de 12 minutos, nas temperaturas conforme descrito na **Tabela 1** [3].

Tabela 1 – Tratamento térmico para simulação de surto de temperatura.

Amostra	1º aquecimento	2º aquecimento
F1	-	-
F2	800°C	1000°C
F3	800°C	1050°C
F4	800°C	1150°C

Após o tratamento térmico feito nas amostras, foi realizada a preparação metalográfica da superfície para a análise de MFM, as quais incialmente foram lixadas (P150 até P1500) e em seguida, polidas com pano usando pasta de alumina de 1 μm.

Imagens de MEV foram obtidas utilizando um microscópio marca TESCAN, modelo VEGA 3, na identificação da microestrutura na região analisada.

Para a realização dos ensaios com a técnica de microscopia de força magnética foi utilizado um AFM da marca **Nanosurf**, modelo **FlexAFM 5 100um** e o tratamento dos dados no *software* **Gwyddion**. As medidas foram feitas no centro de parede da amostra com uma sonda de silício recoberta de cobalto usando um *lift* de 100 nm [4].

Versão Preliminar

A fim de apresentar o maior contraste e manter o alinhamento dos domínios magnéticos, um ímã no modo atrativo foi posicionado sob a amostra durante a varredura.

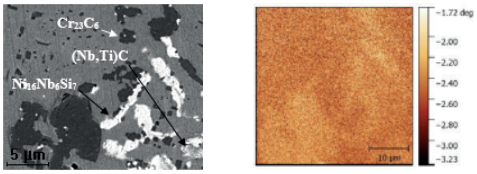
Resultados e discussão

Nas imagens de MEV das amostras F1 e F2, após tratamento térmico, observa-se que as amostras possuem a característica microestrutural referente ao estado de envelhecimento V [1]. Na matriz austenítica identificou-se carbetos de cromo e nióbio, assim como a fase G ($Ni_{16}Nb_6Si_7$). A amostra F3 contêm carbetos de cromo, fase G e carbetos de nióbio reprecipitados, característica resultante de um surto de temperatura e posterior solubilização. Na amostra F4 observa-se carbetos de cromo e nióbio, como também carbetos de nióbio reprecipitados. A **Tabela 2** mostra as fases identificadas em cada amostra.

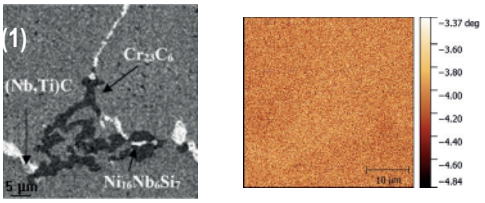
Tabela 2 – Fases detectadas nas amostras.

Amostra	Microestrutura	Presença de surto
F1	$Cr_{23}C_6$	Não
	(Nb,Ti)C	
	$Ni_{16}Nb_6Si_7$	
F2	$Cr_{23}C_6$	Não
	(Nb,Ti)C	
	$Ni_{16}Nb_6Si_7$	
F3	$Cr_{23}C_6$	Sim
	NbC reprecipitado	
	$Ni_{16}Nb_6Si_7$	
	(Nb,Ti)C	
F4	$Cr_{23}C_6$	Não
	(Nb,Ti)C	
	NbC reprecipitado	

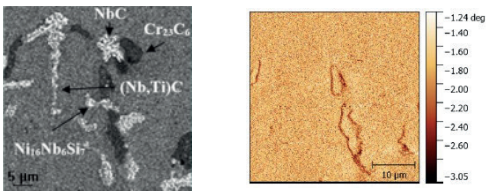
Na análise por MFM não foi verificada resposta magnética nas imagens obtidas das amostras: F1, F2 e F4. De acordo com a imagem da amostra F3, foi possível identificar a variação de contraste no contorno do carbeto de cromo indicando que este apresenta resposta magnética. Comportamento similar foi encontrado previamente em amostras com estado de envelhecimento I (microestrutura semelhante ao estado bruto de fusão) [4].



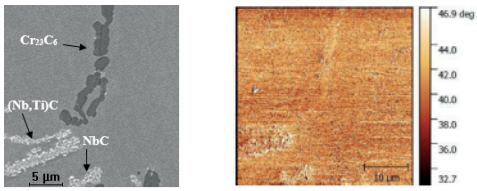
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 1 – Imagens das amostras analisadas: coluna da esquerda, imagens de MEV; coluna da direita, imagens de MFM: (a) F1 (b) F2, (c) F3 a e (d) F4.

Conclusões

Nesse trabalho, foi observado que amostras de aço HP registram resposta magnética no contorno do carbeto de cromo em temperatura de ocorrência de surto, conforme verificado na amostra com tratamento térmico a 1050°C.

Agradecimentos

À Petrobras pelo apoio financeiro a esta pesquisa, ao CNPQ e FAPERJ.

Referências

[1] F.S. Queiroz, Influência de Surto de Temperatura sobre o Comportamento dos Tubos de Fornos de Reforma Fundidos por Centrifugação em Liga HP40 Modificada ao Nióbio, TCC - PEMM/UFRJ, 2012.

[2] M.L. Nascimento, Efeito do surto de temperatura na microestrutura dos aços HP-modificados durante operação em fornos de reforma a vapor, Dissertação de mestrado - PEMM/UFRJ, 2016.

[3] M.C. Mendes, caracterização das transformações microestruturais em aços austeníticos da classe HP após surto de temperatura e envelhecimento artificial, Tese de doutorado – PEMM/UFRJ, 2018.

[4] M.P.A. Correa, Caracterização magnética da microestrutura de diferentes estados de envelhecimento de uma liga austenítica hp modificada ao Nb-Ti, Tese de doutorado, 2017.

Versão Preliminar

Versão Preliminar

AVALIAÇÃO DE UMA JUNTA SOLDADA DE AÇO API 5L X70 COM ALTO NIÓBIO PELO PROCESSO SMAW

Paulo Henrique B. de S. de Faria[1], Matheus P. P. Gonçalves, Marcella A. Lage, Kioshy S. de Assis, Oscar R. Mattos

[1]*Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-956, Rio de Janeiro, RJ*

Resumo

A fabricação de aços de especificação API com diferentes composições químicas tem como principais objetivos a redução da espessura da parede do tubo, redução de peso e garantia das propriedades mecânicas e de soldabilidade. O presente trabalho visa avaliar a soldabilidade de um tubo especificação API, com alto teor de Nb, do ponto de vista de resistência mecânica e tenacidade à fratura, através de testes segundo as normas API 1104 e BS 7448 partes 1 e 2. Os corpos-de-prova foram soldados segundo normas API 1104, utilizando processo de eletrodo revestido com aporte térmico aproximadamente de 2.0 kJ/mm. Além dos testes normalizados, foi realizada caracterização microestrutural, com intuito de observar a estabilidade microestrutural e evolução dos carbonitretos de Nb. Os resultados mostraram que a junta soldada em questão apresentou boas propriedades mecânicas e alta estabilidade dos precipitados. Além disso, aspectos microestruturais mostram que a presença do Nb estreitou a faixa de grãos grosseiros na Zona Termicamente Afetada (ZTA) pelo calor do metal de base, possivelmente devido a estabilidade dos precipitados a base de Nb na faixa de temperatura atingida na ZTA.

Palavras-chave: Aços de Alta Resistência e Baixa Liga. Soldabilidade de aços HTP.

Introdução

A indústria de óleo e gás necessita de tubulações menos espessas, porém com iguais ou melhores resistência mecânica e tenacidade [1]. Para isso, podem ser adicionados a aços ARBL (Aços Alta Resistência e Baixa Liga), frequentemente utilizados neste setor, elementos de liga como Mo, Nb, Ti e V para que se aumentem fração volumétrica dos contornos de baixo ângulo (subgrãos) e densidade de discordâncias. A presença destes elementos de liga, aliados a tratamentos termomecânicos adequados (como o High Temperature Processing - HTP) e certas taxas de resfriamento são fundamentais para o controle do tamanho do grão austenítico, o retardo da recristalização da austenita e o endurecimento por precipitação, mecanismos que, portanto, facilitam o processamento e a obtenção das propriedades mecânicas desejadas [2, 3, 4]. Processos com múltiplos passes podem afetar a tenacidade da ZTA da junta soldada. A região de grãos grosseiros (RGG), menos tenaz, permite a formação de ilhas de martensita e bainita superior. Neste sentido, o objetivo do trabalho é avaliar, em função do percentual em peso de Nb superior aos 0.05% [5], a resistência mecânica, tenacidade à fratura da região de grãos grosseiros e evolução microestrutural de uma junta soldada fabricada a partir do processo de eletrodo revestido (SMAW). Além disso, serão feitas considerações importantes acerca da influência do Nb na extensão da RGG.

Materiais e métodos

O material utilizado para o desenvolvimento do presente estudo foi um tubo de aço da classe API 5L X70 com alto teor de nióbio com 20 polegadas de diâmetro externo e espessura de 14,27 mm. A composição química do aço utilizado é C (0,044%), Mn (1,35%), P (0,014%), S (0,0024%), Si (0,120%), Ni (0,01%), Nb (0,081%), Mo (0,024%), Ti (0,012%), Cr (0,220%), Zr (0,0029%), W (0,025%), B (0,0019%), Pb (<0,003%), Ce (<0,003%), V (<0,0001%), La (<0,001%) e Fe (97,7%). As amostras foram preparadas com chanfro "V" com ângulo de 30° e soldadas na posição 5G pelo processo de eletrodo revestido. Como parâmetros de soldagem, tivemos a raiz com polaridade CC-, corrente de 90 A a 100 A, voltagem de 28 V a 33 V e aporte de calor de 1,5 kJ/mm a 2,5 kJ/mm, enquanto o passe quente, o enchimento e o acabamento tiveram como dados polaridade CC+, corrente de 90 A a 150 A, mesmos valores de voltagem e aporte de calor de 1,4 kJ/mm a 2,0 kJ/mm. As amostras passaram, em seguida, pelos procedimentos metalográficos de lixamento, polimento e ataque químico. A caracterização

microestrutural foi realizada através do microscópio óptico acoplado com sistema de aquisição e tratamento de imagens. Foram realizados ensaio de dobramento longitudinal, medida de dureza Vickers nos metais de base e de solda, ensaio de tração e testes de CTOD em corpos de prova SE(NB) ("Single Notched Edge Bending").

Resultados e discussão

O ensaio de tração permitiu afirmar que o metal de solda possui qualidades iguais ou superiores ao metal de base, pois as rupturas foram todas fora do metal de solda. Os resultados do CTOD, δm de até 0,515 mm, portanto bem acima dos valores de carga exigidos (δm = 0,15 mm), evidenciam boa tenacidade à fratura da junta soldada. Não houve formação de trincas ou imperfeições excedendo a dimensão máxima aceitável de 3,2 mm (1/8") no ensaio de dobramento. As análises micro estruturais permitem a visualização de uma estrutura típica de aço API no metal de base com ferrita equiaxial, cementita e pequena distribuição de carbetos. A zona de grãos grosseiros, mais estreita, apresentou grãos de granulometria extremamente refinada, o que pode ser associado à presença de Nb. A região interna de passes de solda apresenta grande anisotropia microestrutural (Figs 1.(a) e 1.(b)), contém ferrita acicular, ferrita de contornos de grão (Figs. 1(c)), ferrita com segunda fase ali- nhada e certa fração volumétrica de M-A (Fig. 1(d)). Já entre passes houve reaquecimento, pois tende a promover um "revenimento do passe anterior", aumentando o peso de ferrita acicular e microconstituinte M-A. A espessura do tubo (15 mm), aliada ao aporte de calor utilizado (2,0 kJ/mm), não atingiu o percentual ótimo de suas propriedades mecânicas (85%), ficando em (67,13 ± 2,54)%, o que justifica a presença de ferrita como segunda fase alinhada, ferrita de contorno de grão e microconstituintes M-A, pois diminuem a tenacidade do metal de solda.

Conclusões

A precipitação de fases consideradas frágeis na junta soldada analisada não foi significativa de acordo com os ensaios realizados neste trabalho.

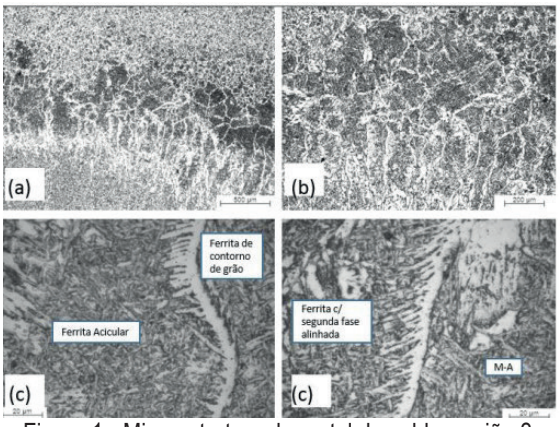


Figura 1 - Microestrutura do metal de solda, região 3. Ataque: reagente Nital 3%

A presença de 0,06% de Nb e baixa fração volumétrica de M-A garantiram boa tenacidade à fratura no metal de solda. Além disso, o nióbio do metal base teve efeito significativo na redução do tamanho de grão e no estreitamento da Região de Grãos Grosseiros. É importante ressaltar, porém, a necessidade de controle rigoroso da composição química do metal de base, dos consumíveis e parâmetros de soldagem, garantindo, com o equilíbrio microestrutural, excelentes propriedades mecânicas e boa soldabilidade. Não são abordados aqui, inclusive, estudos sistemáticos acerca da influência da utilização de Nb na estabilidade microestrutural de aços ARBL microligados.

Referências

[1] TIC. TANTALUM-NIOBIUM INTERNATIONAL STUDY CENTER. www.tanb.org. Acesso em: 19 out. 2016.

[2] FERNANDES, P. E. A. Avaliação Da Tenacidade à Fratura Da Zona Afetada Pelo Calor (ZAC) Do Aço API 5L X80 Soldado Pelos Processos SMAW E FCAW. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 109. 2011.

[3] KOU, S. Welding Metallurgy. Second Edition. ed. Nova Jersey: A JOHN WILEY & SONS, INC., 2003.

[4] S. S. HANSEN, J. B. V. S. A. M. C. Niobium Carbonitride Precipitation and Austenite Recrystallization in Hot-Rolled Microalloyed Steels. METALLURGICAL TRANSACTIONS A , v. 11A, p. 387-402, 1980.

[5] MIRANDA, L. S. Estudo da Influência de Variáveis de Laminação em uma Linha de Tiras a Quente Con- vencional nas Propriedades Mecânicas e um Aço Alto Nióbio da Classe API 5L X70. UFMG. Belo Horizonte. 2010.

Versão Preliminar

Classificação de tubo de aço HP-Nb quanto ao estado de envelhecimento pelo uso de sonda híbrida magnética e sistema classificador SVM

Mariana Gaudencio B. Lima[1,2*], Ana Carolina P. S. Brandão[1,2], Iane A. Soares[1,2], Lucas B. Campos[1], C. Johanna Pacheco[1], Gabriela R. Pereira[1,2]

**marianagbl@lndc.metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado do CNPq.*
[1]Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem - LNDC, PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ
[2]Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

Resumo
O objetivo deste trabalho foi inspecionar um segmento de tubo de aço Hp-Nb, de 4 m de comprimento, proveniente de um tubo de reforma a vapor com um sistema de caracterização magnética não destrutivo, desenvolvido em laboratório, o qual é composto por uma sonda híbrida de correntes parasitas e um sistema de classificação por *Support Vector Machine* (SVM). Os resultados obtidos mostraram a presença dos estados de envelhecimento I, III e V em diferentes regiões do segmento de tubo analisado.
Palavras-chave: aços HP-Nb, fornos de reforma a vapor, estado de envelhecimento, SVM.

Introdução

Aços austeníticos HP-Nb são amplamente utilizados em tubos catalisadores de fornos de reforma a vapor devido às suas elevadas propriedades mecânicas, boa resistência a corrosão e resistência a fluência.[1]

Os tubos de reforma são expostos a severas condições de operação, de elevadas temperaturas e pressão. Sobre estas, os tubos HP-Nb são projetados para operarem em um período de, aproximadamente, 100.000 horas. Contudo, durante este tempo, podem ocorrer falhas como: danos por fluência, superaquecimento acidental, carburização e choque térmico, as quais são responsáveis por reduzirem o tempo de vida útil dos tubos.[2]

Em adição, a exposição prolongada das ligas de aço HP-Nb a elevadas temperaturas resulta no fenômeno de evolução microestrutural, conhecido como envelhecimento. Os diferentes estados de envelhecimento do aço HP-Nb, definidos conforme critério estabelecido na literatura [3], são importantes indicadores do gradiente de temperatura sobre o qual os tubos foram submetidos [1]. Desta forma, a detecção dos diferentes estados de envelhecimento, por métodos não-destrutivos, em tubos de reforma HP-Nb é imperativa na previsão de possíveis falhas, evitando paradas emergências ou trocas desnecessárias na planta industrial [4].

Com base nessa necessidade, este trabalho teve como objetivo a inspeção magnética não destrutiva de um segmento de tubo de reforma a vapor. Para tal, foi utilizado um sistema de caracterização magnética, desenvolvido no Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), constituído por: (1) uma sonda híbrida, a qual permite relacionar a variação da microestrutura do tubo de aço HP-Nb com a sua resposta magnética; (2) uma placa eletrônica, utilizada para a aquisição dos dados. (3) Sistema de classificação por *Support Vector Machine* (SVM). [4]

Materiais e métodos

A caracterização magnética não destrutiva foi realizada com uma sonda híbrida contendo 2 sensores baseados na técnica de correntes parasitas e efeito *hall*. Cada sensor é composto por bobinas de excitação, sensores *hall* e fonte de alimentação. Além disso, em um dos sensores foi acoplado um mecanismo responsável pela magnetização externa do material a ser inspecionado.

O sistema de aquisição para a obtenção do sinal magnético é feito através de uma placa eletrônica, permitindo a comunicação entre a sonda híbrida e o *software* MATLAB.

Inicialmente, foram analisadas três amostras, denominadas A, B e C, de 200 mm e extraídas de diferentes regiões de um tubo de reforma a vapor. As amostras analisadas correspondem aos estados de envelhecimento I, III e V.

O procedimento utilizado para a aquisição de dados em tempo real consistiu na varredura automatizada por intermédio de um braço mecânico, no qual a sonda híbrida foi acoplada (Figura 1). É importante ressaltar que foram aquisitados os sinais da sonda híbrida correspondentes a uma distância de 15 cm da superfície da amostra, os quais foram categorizados como Ar.

Versão Preliminar

Após a aquisição dos dados, foram construídos os padrões do sistema classificador SVM. A partir dos dados obtidos, 80% destes foram utilizados no treinamento de aprendizagem do classificador e o restante, 20%, para o teste do modelo. Este teste é realizado pelo *software* usado no intuito de calcular a sua efetividade em predizer os verdadeiros estados de envelhecimentos. A Tabela 1 resume os resultados de teste do classificador SVM criado, nomeado como SVM_1.

Figura 1 – Sonda híbrida acoplada ao braço mecânico KUKA, seção de tubo de calibração e computador.

Tabela 1 – Teste do classificador SVM_1

		Classe Prevista			
		Ar	**I**	**III**	**V**
Classe Real	**Ar**	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	I	0,00%	100,00%	0,00%	0,00%
	III	0,00%	0,00%	100,00%	0,00%
	V	0,00%	0,00%	0,00%	100,00%

Após a criação do classificador SVM_1, as amostras A, B e C foram novamente inspecionadas com o objetivo de validar o classificador gerado. Durante esse, foi comprovado o mesmo percentual de classificação, obtido durante o teste do *software*, confirmando a acurácia do classificador criado.

Em seguida, o sistema de caracterização magnética foi utilizado para inspecionar um segmento de 4 m de um tubo de forno de reforma a vapor, denominado tubo 1, da mesma composição química das amostras A, B e C. O teste foi realizado com o auxílio de sistema mecânico manual, como ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Ilustração do sistema de inspeção

Resultados e discussão

A partir dos resultados obtidos foram detectados os estados de envelhecimento I, III e V em diferentes regiões do tubo 1, como ilustrado na Figura 3.

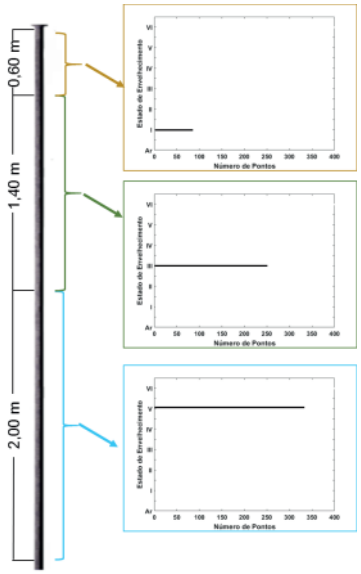


Figura 3 – Ilustração dos estados de envelhecimento detectados ao logo do comprimento do tubo 1.

Os estados de envelhecimento detectados se mostraram coerentes com a variação microestrutural, considerando a configuração dos tubos no interior do forno de reforma a vapor. [3]

Conclusões

Com base nos resultados obtidos com o sistema de caracterização magnética, foi possível gerar um padrão de classificação com alta confiabilidade que permitiu a avaliação de um segmento de tubo de 4 m de comprimento proveniente de um tubo de reforma a vapor.

Agradecimentos

À CAPES, ao CNPq e à FAPERJ pelo suporte financeiro. À Petrobras pelo fornecimento das amostras.

Referências

[1] T.L. Silveira, I. Le May, Reformer Furnaces: Materials, damage mechanisms and assessment, *Arab. J. Sci. Eng*. 31 (2006) 99–119.

[2] I. Le May, T.L. Silveira, C.H.H. Vianna, Criteria for the Evaluation of Damage and Remaining Life in Reformer Furnace Tubes, *Int. J. Press. Vessel. Pip*. 66 (1996) 233–241.

[3] F. Queiroz, Caracterização Microestrutural Em Função Da Temperatura De Serviço De Tubos De Aços Hp-Modificados Ao Nb E Ti Envelhecidos Em Fornos De Reforma A Vapor, 2017.

[4] M.P. Arenas, Caracterização magnética da microestrutura de diferentes estados de envelhecimento de uma liga austenítica HP modificada ao Nb-Ti, 2017.

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Seleção de frequência para inspeção de trincas em tubos de aço SAE AISI 4130

Pedro Enrique Monforte Brandão Marques[1]*, Lucas Kling e Silva[2], Gabriela Ribeiro Pereira[1], Cesar Giron Camerini[1].

*pedro-monforte@poli.ufrj.br, estagiário do Vallourec Competence Center, Rio de Janeiro, RJ
[1] Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.
[2] Mestre, Engenheiro Metalurgista – Vallourec Competence Center/Superintendência de Pesquisa e Inovação/ Vallourec Soluções Tubulares do Brasil

Resumo
Com o intuito de aumentar a detectabilidade de trincas na superfície de uma amostra tubular de aço SAE AISI 4130 foi realizada uma otimização da frequência de inspeção de uma sonda de correntes parasita do fabricante ZETEC, de forma a maximizar a relação do sinal - ruído. A análise foi feita com inspeções varrendo um espectro de frequências de 0.5 kHz até 25 kHz discretizado em intervalos de 0.5 kHz para um defeito de 2.0 mm de profundidade em um bloco de calibração de aço ASNT. Para avaliar a influência dessa seleção, foram comparados resultados de inspeções com a frequência otimizada e uma selecionada aleatoriamente dentro do *range* de operação da sonda em m defeito usinado na amostra tubular de aço SAE 4130. Concluiu-se que uma seleção criteriosa da frequência de inspeção aumenta a detectabilidade de pequenas trincas nessa amostra.
Palavras-chave: ensaios não destrutivos, correntes parasitas, detectabilidade, seleção de parâmetros.

Introdução

Os aços de baixa liga da classe SAE AISI 4130 são classificados como aços de baixa temperabilidade, apresentando elevada resistência mecânica e tenacidade em conjunto com uma elevada resistência à corrosão atmosférica [1]. Suas principais aplicações estão na indústria de óleo e gás, automotiva, aeroespacial e de defesa, nas quais detectar, monitorar e avaliar possíveis estados de dano é essencial. Dentre as tecnologias de ensaios não destrutivos (END) aplicáveis a esta tarefa, a técnica de correntes parasitas se destaca devido ao seu baixo custo, elevada precisão e versatilidade para detectar múltiplos tipos diferentes de defeitos em peças condutoras [2].

Com o intuito de aumentar a detectabilidade de trincas agudas na superfície de uma amostra tubular de aço SAE AISI 4130 foi realizada uma otimização da frequência de inspeção de uma sonda de correntes parasita da fabricante ZETEC, de forma a maximizar a amplitude do sinal de defeitos em relação ao sinal de ruído.

Materiais e métodos

A seleção de frequências foi feita com inspeções varrendo um espectro de frequências de 0.5 kHz até 25 kHz discretizado em intervalos de 0.5 kHz utilizando uma sonda de correntes parasita ZETEC 910-4800-000 (Figura 1). A captação dos dados foi feita com o uso de um aparelho OMINSCAN MX ligado a um osciloscópio AGILENT.

Figura 1 – Sonda usada nas inspeções.

As inspeções foram realizadas em um entalhe presente em um bloco de calibração padrão ASNT para aço (Figura 2). Esse bloco foi escolhido por ter as propriedades eletromagnéticas próximas as da amostra tubular. O defeito escolhido foi o de 2.0 mm de profundidade por representar uma maior severidade entre os padrões presentes no bloco.

Figura 2 – Bloco de calibração usado na otimização.

Após a otimização de frequência, foi realizada uma inspeção comparando entre a frequência que apresenta melhor relação sinal-ruído e uma frequência selecionada aleatoriamente dentro da faixa de operação da sonda. A inspeção foi feita seguindo uma matriz de linhas (Figura 3) cobrindo toda a extensão de uma trinca transversal usinada na amostra tubular, permitindo compor uma imagem aproximada dela. Cada linha corresponde ao trajeto de uma passagem da sonda.

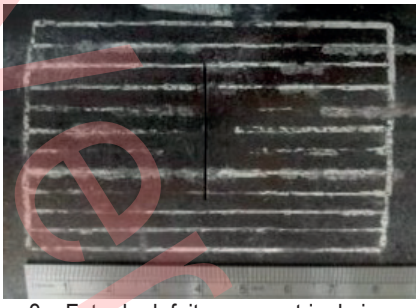


Figura 3 – Foto do defeito com matriz de inspeção.

Resultados e discussão

A Figura 4 mostra os resultados da amplitude do sinal do defeito em função do espectro de frequência analisado, que apresentaram um ponto de máximo em torno de 5 kHz. O processamento de dados e geração de gráficos desse estudo foram feitos no programa OCTAVE.

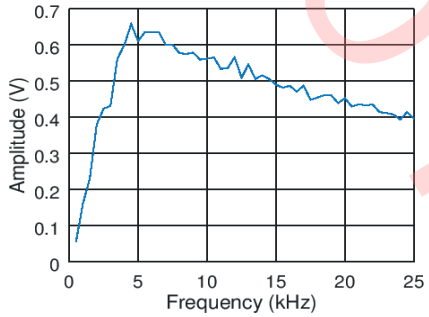


Figura 4 – Gráfico de amplitude em função da frequência.

Em geral, as inspeções em amostras semelhantes à desse trabalho utilizam frequências mais baixas para aumentar a profundidade de penetração das correntes parasitas, como mostra a Equação 1 [2].

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \qquad \text{Eq. 1}$$

onde δ é a profundidade padrão de penetração, f é a frequência de inspeção, μ é a permeabilidade magnética e σ é a condutividade elétrica. Por essa razão, a frequência de 1kHz foi escolhida para inspecionar a trinca usinada em comparação com uma inspeção usando a frequência de 5kHz.

A comparação entre os resultados das duas inspeções pode ser vista na Figura 5. As curvas mostram o sinal da bobina, que diminui na proximidade de uma descontinuidade interna no material responsável por dispersar localmente o fluxo de correntes parasitas, nesse caso, a trinca. Observa-se que apenas com a frequência selecionada o defeito pode ser claramente detectado e ter sua geometria avaliada.

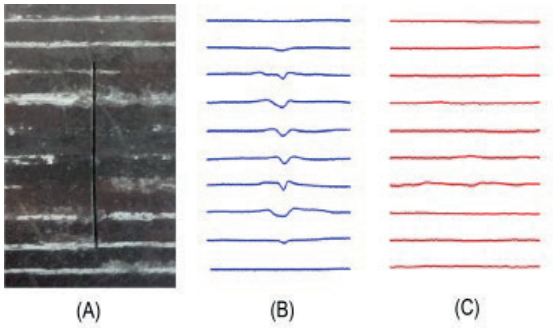


Figura 5 – Comparação entre (A) Imagem real do defeito; (B) Inspeção com 5 kHz; (C) Inspeção com 1 kHz.

Essa diferença de resultado pode ser explicada pelo aumento da frequência de 1kHz para 5kHz aumentar a densidade de correntes parasitas geradas no interior do material, como mostra a Equação 2 [2].

$$u = n\frac{d\varphi}{dt} \qquad \text{Eq. 2}$$

onde u é a densidade de correntes, n e φ são características da sonda, e dt é relacionada inversamente à frequência. Um aumento da densidade de correntes parasitas gera um aumento de detectabilidade, principalmente na região próxima à superfície da amostra.

Conclusões

Embora a seleção de frequências para inspeção de trincas ser convencionalmente baseada apenas na dependência da profundidade de penetração das correntes parasitas com a frequência, conclui-se que tornar essa seleção mais criteriosa, considerando outras variáveis, pode aumentar a detectabilidade de trincas agudas na superfície de materiais de geometria tubular. Entre essas, o aumento da densidade de correntes, gerada pelo uso de frequências mais altas que as convencionais, mostrou possibilitar a detecção de trincas indetectáveis com baixas frequências.

Agradecimentos

Agradeço à empresa Vallourec pelo apoio técnico, financeiro, e pela disposição da amostra utilizada. Agradeço também à toda equipe do LNDC pelo apoio na realização dos testes e análise dos resultados.

Referências

[1] ASM International. ASM handbook: Volume 1. (2001) Materials Park, OH: ASM International.

[2] E. Dane Harvey. ASNT Reference Manual: EDDY Current Testing Theory and Practice (1995) American Society for Nondestructive Testing. ISBN 1571170073.

Versão Preliminar

Identificação de diferentes níveis de carburização em tubos de aço HP utilizando a técnica de ensaio não destrutivo ultrassônico

João Henrique Duarte Pontes[1]*, Natalie Chaves de Siqueira[1], Gabriela Ribeiro Pereira[1]

*joao_henriquedp@poli.ufrj.br, bolsista de projeto da COPPETEC
[1]Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-596, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
Fornos de reforma são reatores usados na produção de hidrogênio na indústria petroquímica. Estes fornos operam em altas temperaturas, sendo constituídos por tubos dispostos verticalmente que atuam como trocadores de calor. Devido às severas condições de operação são empregados materiais capazes de suportar tais circunstâncias, destacando-se as ligas de aço inoxidáveis austeníticos da classe HP. Os tubos de aços HP estão sujeitos a diversos mecanismos de danos, sendo um deles o de carburização. O objetivo deste trabalho consiste em detectar regiões carburizadas presentes em tubos de aço HP, e para isso, se faz uso de processamento de sinais ultrassônicos empregando a transformada rápida de Fourier (FFT) a fim de avaliar o seu comportamento espectral. Os resultados obtidos são promissores e possibilitam a distinção entre diferentes níveis de danos em um material.
Palavras-chave: END, Ultrassom, Carburização, Aço HP, Processamento de sinais.

Introdução

O craqueamento de hidrocarbonetos e a produção de hidrogênio são processamentos largamente empregados na indústria petroquímica, sendo muitas vezes empregados fornos de reforma a vapor. Estes fornos são constituídos por colunas de reforma, compostas de tubos inseridos em uma câmara de radiação, onde queimadores dentro dos fornos transferem calor para as colunas, sendo essa uma reação endotérmica. Os tubos são fabricados utilizando ligas de aço inoxidável austeníticas da classe HP (Fe-Cr-Ni). Essas ligas destacam-se pois possuem elevada resistência mecânica à altas temperaturas e elevada resistência a corrosão [1,2].

Entre os diversos mecanismos de danos a que esse material está sujeito, ocorre o fenômeno de carburização, em que os elementos de liga presente no tubo reagem com o carbono dos hidrocarbonetos presentes no meio, formando carbetos e resultando na perda de propriedades mecânicas [2]. Diversos estudos têm sido realizados com o propósito de detectar a carburização nesses materiais, e entre eles, tem sido reportado na literatura o emprego do ensaio não destrutivo de ultrassom [1,3].

Afim de detectar regiões carburizadas presentes em tubos de aço HP após operação e caracterizar diferentes níveis de carburização, foi empregado o uso de processamento de sinais ultrassônicos, avaliando o comportamento espectral do sinal em amostras carburizadas de aço HP provenientes de um forno de reforma.

Materiais e métodos

Foram feitas medidas em duas amostras que consistiram de secções de tubos de aproximadamente 20 cm de comprimento. Ambos possuem as mesmas medidas de diâmetro e espessura assim como mesmo estado de envelhecimento, porém com níveis de carburização diferentes.

Tabela 1 – Amostras utilizadas.

Amostra	Estado de envelhecimento	Condição
A	V	Levemente carburizada
B	V	Severamente carburizada

O ensaio não destrutivo de ultrassom foi realizado utilizando-se a técnica de pulso-eco, equipamento de ultrassom convencional *ISONIC 2005*, com transdutor de ondas longitudinais com frequência de 1,6 MHz, não focalizado e para o acoplamento utilizou-se mel. A aquisição dos sinais ultrassônicos foi feita com o uso de um osciloscópio com frequência de amostragem de 500 MA/s. Cada amostra teve uma região definida em cima dos sinais com melhor relação sinal ruído e, em seguida, foram realizadas 30 medidas na região selecionada. Os sinais ultrassônicos adquiridos após a inspeção foram processados em ambiente

Versão Preliminar

Matlab® aplicando-se a transformada rápida de Fourier (FFT). A **figura 1** ilustra a montagem experimental utilizada nesse trabalho.

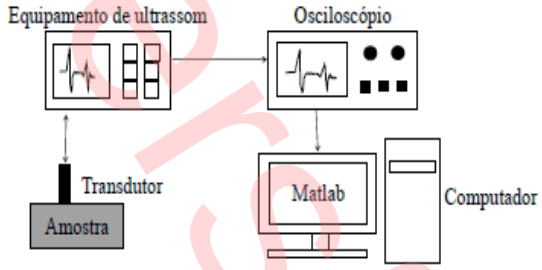


Figura 1 – Montagem experimental utilizada para obtenção dos sinais ultrassônicos.

Resultados e discussão

O sinal médio correspondente a cada uma das amostras analisadas no domínio temporal é apresentado na **figura 2 (a)** e **(b)**, em seguida, o sinal foi processado utilizando a Transformada Rápida de Fourier (FFT). A FFT foi aplicada em duas regiões do sinal no domínio do tempo: a primeira região, chamada de região retroespalhada; e a segunda região correspondente ao eco de fundo. Dentro das diversas análises efetuadas, apenas os sinais no domínio da frequência sobre a região retroespalhada, apresentados na **figura 3,** apresentaram resultados promissores.

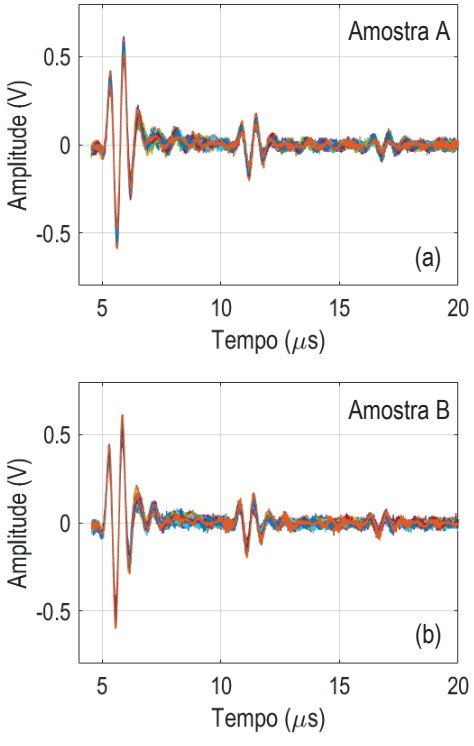


Figura 2 – Sinais ultrassônicos no domínio temporal obtidos sobre as amostras (a) A e (b) B.

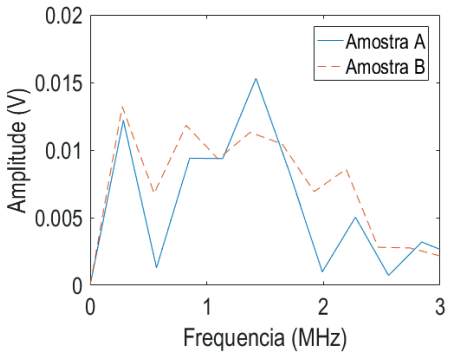


Figura 3 – Espectros das médias das FFT das amostras.

Foram também avaliados a velocidade sônica longitudinal média e a área do gráfico espectral das FFT. Os resultados são apresentados na **tabela 2**.

Tabela 2 – Valores calculados para a velocidade longitudinal média e área do gráfico das amostras.

Amostra	Velocidade longitudinal média (m/s)	Área do gráfico (V/MHz)
A	5960	0,0428
B	5976	0,0496

Conclusões

O processamento dos sinais ultrassônicos utilizando a transformada rápida de Fourier (FFT) demonstrou um indicativo da possibilidade de distinção entre os diferentes níveis de carburização no material. Novos testes estão em desenvolvimento com emprego de outros processamentos e análises estatísticas, de modo a melhorar eficiência na caracterização dos danos presentes nesse material.

Agradecimentos

Ao LNDC e à Fundação COPPETEC pelo apoio, infraestrutura e bolsas que viabilizaram este trabalho. Agradecimentos também à Petrobrás pelo fornecimento das amostras utilizadas.

Referências

[1] Silva, I. C., Zanini, D. H. S., et al., "Identificação da Carburização em Tubos HP por Avaliação Não Destrutiva Ultrassônica", In: 13ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 2015.

[2] Silva, I. C., "Avaliação da Carburização em aços HP por Ensaio não Destrutivo Magnético." Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

[3] Krüger, S. E., Rebello, J.M.A., Camargo, P.C., "Hydrogen damage detection by ultrasonic spectral analysis."NDT&E International 32, pp 275-281, 1999.

Versão Preliminar

Versão Preliminar

ANAIS DA 5ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2019

Superfícies e Filmes Finos

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Modificação Superficial de Fibra de Celulose com Lignina Utilizando a Técnica de Plasma em Líquido

Anderson Thiago Vasconcelos Veiga[1]*, Renata Antoun Simão[1]

*andersonveiga@poli.ufrj.br, (aluno de mestrado)
[1]Lab. de Superfícies, Filmes Finos e Recobrimentos Protetores, PEMM-COPPE-UFRJ, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
Lignina é um material que pode ser utilizado como recobrimento hidrofóbico, mas seu uso em geral exige modificação química ou funcionalização devido à complexidade de sua estrutura. Neste trabalho, a técnica de plasma em líquido foi utilizada com sucesso para modificar a superfície de fibras de celulose com lignina de forma a aumentar sua hidrofobicidade e melhorar interação com matrizes de polímeros biodegradáveis.
Palavras-chave: polimerização da lignina; superfície; celulose

Introdução

O interesse por materiais renováveis explodiu globalmente nos últimos anos motivado pelo possível esgotamento das fontes de combustíveis fósseis e das mudanças climáticas. A biomassa de grande interesse comercial são os materiais lignocelulósicos: composto de celulose, hemicelulose e lignina. As microfibras de celulose são formadas por cadeias poliméricas ordenadas empacotadas e regiões cristalinas e estão inseridas numa matriz de lignina e hemicelulose. A lignina presente na estrutura provê diversas propriedades para a macroestrutura, como a resistência a ataques biológicos, maior resistência a raios solares e congelamento [1]. As fibras de celulose possuem excelentes propriedades, mas baixa compatibilidade com material polimérico pois são hidrofílicas. Para melhorar a adesão, diversas modificações já foram propostas [2]. Uma possível solução é criar uma estrutura de celulose e lignina, obtendo partículas com boa compatibilidade em matrizes poliméricas biodegradáveis [3]. A técnica de plasma em líquido permite a formação de espécies químicas ativas (radicais livres) que desencadeiam reações de polimerização e podem ser utilizadas para a produção de filmes finos [4].

Materiais e métodos

Materiais

Fibras de celulose Arbocel BC 1000, cedidas pela Kremer® Co. (Alemanha), contém comprimento médio de 700 µm e espessura média da fibra de 20 µm. A solução de lignina utilizada foi obtida através do método de Kraft em meio aquoso e acetona.

Modificação da superfície das fibras

Foram realizados dois ensaios para comparar o efeito do plasma em líquido na modificação superficial com lignina: a celulose (1) foi utilizada como referência para o estudo; na celulose (2) foi aplicado o plasma por três minutos e em meio aquoso; na celulose (3) foi adicionado 2,5% da solução de lignina do volume total, também em meio aquoso. Para o tratamento com plasma foi utilizado o equipamento plasma Pen PVA TePla America utilizando ar comprimido sobre recipiente contendo 50 mL de água e 0,30 g de fibra de celulose. O contato do plasma acontece apenas na superfície do líquido e as fibras foram mantidas em constante agitação magnética. Após a reação, as fibras foram dispostas em ultrassom por 5 minutos, filtradas e dispostas em estufa para secagem por 24 horas.

Caracterização das fibras

Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN) foram obtidos para avaliar o efeito do plasma na modificação das fibras. Para o FTIR foi utilizado o espectrômetro THERMO NICOLET 6700, com resolução de 4 cm^{-1} na região de 650-4000 cm^{-1}. A análise por ressonância magnética nuclear de sólidos (CP MAS) foi realizada no espectrômetro WB Bruker Avance III 400 de 9,4 T operando na frequência de Larmor de 100,3 MHz. As amostras foram giradas a 10 kHz em rotores de ZrO_2, utilizando glicina (C=O a 176,03 ppm) como referência. Condições de aquisição: tempo de contato: 2ms; tempo de reciclo: 4s; número de acumulações: 2048. Além da caracterização da composição química, também foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), para analisar a microestrutura, utilizado o equipamento TESCAN VEGA3 na voltagem de aceleração de 15 kV e com as fibras cobertas com ouro utilizando recobrimento de ouro (Ted Pella Inc.).

Versão Preliminar

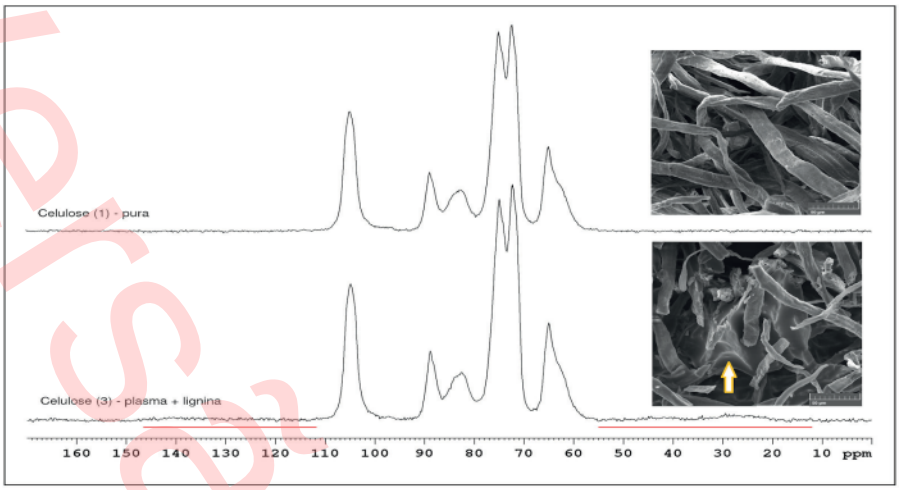


Figura 1: Espectros de RMN de Sólidos de ^{13}C obtidos e imagens de MEV da celulose (1) e celulose (3) após plasma.

Resultados e discussão

Esse estudo inicial tem como objetivo avaliar o efeito da polimerização da lignina na superfície das fibras de celulose. Após a reação, pode-se observar mudança na coloração das fibras de celulose: inicialmente brancas passaram para cor castanha.

Ao analisar as imagens de MEV e os espectros de RMN (figura 1) e FTIR (figura 2) foi possível constatar que houve uma deposição superficial de lignina, como pode ser observado na imagem da celulose (3) na figura 1. É possível ainda observar a aglomeração da lignina ao redor das fibras (indicado pela seta).

A confirmação da presença da lignina foi obtida através da análise da relação de intensidade de dois picos do FTIR (1632 cm^{-1} do estiramento do anel aromático presente na lignina e 1105 cm^{-1} da banda do éter glicosídico C-O-C presente na celulose) [5]. O espectro obtido considerando a região de interesse pode ser observado na figura 2. Para a celulose (1) a relação de intensidades foi de 0,08215, enquanto para a celulose (3) foi de 0,11623. Como os espectros de FTIR da lignina e de celulose são muito similares, também foi realizada a análise por RMN de sólidos de ^{13}C, sendo os resultados exibidos na figura 1. É possível observar alteração na linha de base na região de 110 a 160 ppm (carbonos aromáticos), indicando a presença de lignina. Uma mudança apenas sutil no espectro indica claramente que a modificação foi apenas superficial e a técnica não possui grande resolução.

Como em todas as análises não foi possível observar nenhuma alteração na estrutura morfológica e química ao aplicar o plasma em meio aquoso as imagens e espectros para a celulose (2) não foram exibidos neste trabalho.

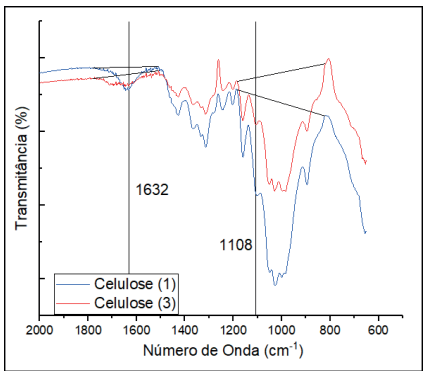


Figura 2 – Espectros de FTIR da celulose (1) e celulose (3) indicando as linhas de base utilizadas e as regiões onde foi realizado o cálculo da relação de intensidades.

Conclusões

A polimerização de lignina ao redor das fibras de celulose utilizado a técnica de plasma em líquido foi realizada com sucesso por plasma. Estudos adicionais serão realizados para que o mesmo procedimento seja aplicado em celulose nanofibrilada, onde se espera resultado mais significativo devido ao aumento da superfície de contato e da energia superficial.

Referências

[1] W.O.S. Doherty, P. Mousavioun, C.M. Fellows, Industrial Crops and Products. 33 (2011) 259-276.
[2] K. Missoum, M.N. Belgacem, J. Bras, Materials. 6 (2013) 1745-1766.
[3] A. Gupta, W. Simmons, G.T. Schueneman, D. Hylton, E.A. Mintz, ACS Sustainable Chem. Eng. 5 (2017) 1711-1720.
[4] S. Horikoshi, N. Serpone, RSC Adv. 7 (2017) 47196-47218.
[5] P. Garside, P. Wyeth, Studies in Conservation. 48 (2003) 269-275.

Versão Preliminar

Produção de superfícies superhidrofóbicas em aço inox AISI 316L

Paloma Serra Casagrande[1]*, Sérgio de Souza Camargo Jr[1]

*casagrande.paloma@poli.ufrj.br, bolsista de IC do CNPq
[1]Laboratório de Recobrimentos Protetores, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
Superfícies superhidrofóbicas são aplicadas em diversas indústrias devido a suas propriedades autolimpantes, impermeáveis e antibactericidas. Neste trabalho é proposto um método fácil, rápido e econômico de obtê-las em aços inox AISI 316L no qual uma amostra metálica é atacada quimicamente com cloreto férrico e ácido clorídrico, alterando sua rugosidade, e em seguida, uma ou mais camadas de polidimetilsiloxano são depositadas sobre a amostra por meio da técnica de spin coating.
Palavras-chave: deposição, superhidrofóbicas, spin coating, ataque químico, PDMS.

Introdução

As superfícies superhidrofóbicas estão cada vez mais presentes no nosso cotidiano, sua aplicação ocorre nas indústrias têxteis, de tintas, automóveis, de tubulações e nas áreas biomédica e eletrônica. Uma superfície superhidrofóbica possui um ângulo de contato com a superfície superior a 150º, o que confere a esta, propriedades autolimpantes, impermeáveis e maior resistência a ação de bactérias [1]. Neste trabalho, o ataque químico adotado pretende alterar a microestrutura da amostra, alterando sua rugosidade e gerando superfícies hierárquicas, enquanto que a modificação química se faz pela deposição de um filme de PDMS. O polidimetilsiloxano (PDMS) foi escolhido como material para o filme fino devido ao seu alto ângulo de contato (107,2º) e por ser barato, pouco tóxico e menos ativo que silicatos contendo flúor [2]. Sendo assim, pretende-se elaborar um método prático e acessível economicamente para a produção de superfícies superhidrofóbicas.

Materiais e métodos

O experimento proposto consiste nas seguintes etapas: preparação da amostra (lixamento, polimento e limpeza da amostra), ataque químico e, finalmente, deposição de uma ou mais camadas de PDMS por meio da técnica de spin-coating.

A amostra usada é uma placa circular de aço inoxidável 316L e sua limpeza é composta por dois procedimentos: higienização da mesma com água destilada seguida de um banho em álcool isopropílico sob ultrassom por 30 (trinta) minutos. O lixamento e polimento são realizados nas amostras que não sofrem ataque químico, com lixas de 200, 400, 600 e 1200 e pasta de diamante de 06, 03 e 01 micrômetros.

Após a limpeza, a amostra é imersa em uma solução contendo cloreto férrico ($FeCl_3$) e ácido clorídrico (HCl) durante 15 (quinze) minutos a temperatura ambiente, onde ocorre o ataque químico para que seja criada uma superfície hierárquica.

Em seguida foram preparadas 03 (três) soluções para deposição contendo o polímero PDMS com seu agente de cura, numa proporção 10:1, dissolvidos em 25 mL de heptano, de modo que sejam alcançadas as concentrações de 10 g/L, 50g/L e 90g/L. Durante o processo de spin coating, aproximadamente 10 gotas desta solução são depositadas no centro do substrato e o mesmo rotaciona a uma velocidade de 3.000 rotações/minuto durante 30 (trinta) segundos. Para fins de comparação, o tratamento é realizado em dois grupos de amostras: com e sem ataque químico.

Para a caracterização da amostra, utiliza-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV), o espectrômetro de energia dispersiva (EDS) e o goniômetro de gota séssil.

Resultados e discussão

Durante os processos de ataque químico e spin coating, é possível visualizar, a olho nu, que houveram alterações na superfície da peça pura: após o primeiro, vê-se a formação de uma camada mais clara, esbranquiçada, sobre a amostra (óxido de ferro); após o segundo, observa-se o polímero sobre a mesma na forma de uma camada transparente. Entretanto, na deposição de PDMS após o ataque químico, não se vê a camada de polímero sobre a parte esbranquiçada.

As análises microscópicas no MEV foram realizadas com o intuito de visualizar a existência de superfícies hierárquicas após o ataque químico e sua manutenção após o spin coating, como

mostrado na figura 1. Constata-se uma texturização na estrutura da superfície da amostra tanto em escala micro quanto nanométrica, caracterizando uma superfície hierárquica, como esperado. Percebe-se, também, que a estrutura é mantida após a deposição do polímero, independente da concentração da solução.

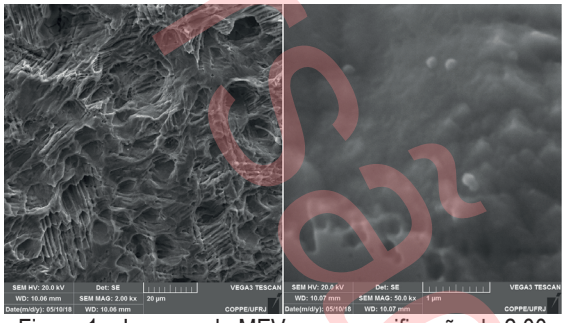


Figura 1 – Imagem de MEV com magnificação de 2,00 kX (à esquerda) e de 50,0 kX (à direita).

Com a espectroscopia de raios X por energia dispersiva, identifica-se a presença dos elementos silício (-Si) e carbono (-C) tanto nas amostras sem ataque químico quanto com, como mostrado na figura 2. Valida-se então a presença de uma camada de PDMS em ambas as amostras e observa-se que houve um bom recobrimento do polímero sobre o substrato metálico.

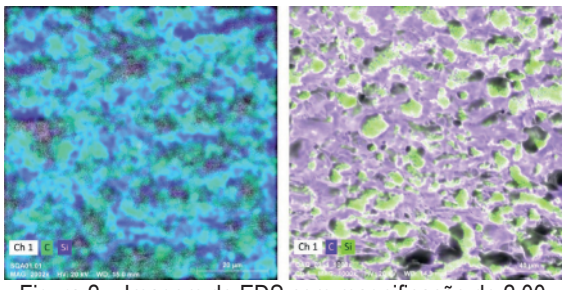


Figura 2 – Imagem de EDS com magnificação de 2,00 kX, sem ataque químico (à esquerda) e de 1,00 kX com ataque químico (à direita).

A medição do ângulo de contato por meio do goniômetro de gota séssil mostra que houve um aumento do ângulo após o ataque químico e após o tratamento de spin coating. Ainda assim, observa-se que a concentração das soluções influencia na hidrofobicidade final da peça, como mostrado nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Valores do ângulo de contato médio das amostras antes e após ataque químico.

Amostra	Ângulo de contato
Sem ataque químico	67,6 ± 4,1
Após ataque químico	88,8 ± 3,3

Tabela 2 – Valores do ângulo de contato médio das amostras (antes e depois do ataque químico) após deposição do PDMS com concentrações variadas.

Concentração da solução (g/L)	Ângulo de contato da amostra sem ataque químico (°)	Ângulo de contato da amostra após ataque químico (°)
10	93,9 ± 2,0	121,5 ± 9,9
50	92,9 ± 3,3	118,1 ± 4,7
90	111,2 ± 2,9	104,3 ± 4,7

Conclusões

Conclui-se que tanto o ataque químico quanto o processo de spin coating foram eficazes, pois se observa a variação de coloração, o aumento no ângulo de contato da superfície e as análises das imagens do EDS. A caracterização da microestrutura também comprova que uma superfície hierárquica foi formada. Além disso, percebe-se que tanto a superfície antes do ataque químico quanto depois do mesmo, são hidrofílicas e que após a deposição de PDMS tem carácter hidrofóbico. Para finalizar, é possível reparar que o maior ângulo obtido é menor do que o esperado (150°), mas que o aumento da concentração de PDMS na solução varia inversamente ao aumento do ângulo de contato obtido em amostras com ataque químico, ou seja, pode-se supor que com mais testes seria possível alcançar superfícies superhidrofóbicas.

Agradecimentos

A autora agradece ao Laboratório de Catálise para Polimerização (LCP) pelo uso do equipamento de spin coating.

Referências

[1] H. Liu, J. Huang, X. Chen, G. Chen, K. Zhang, S,S, Al-Debayab, Y. Lai, Robust translucent superhydrophobic PDMS/PMMA film by facile one-step sray for self-cleaning and efficient emulsion separation, Chemical Engineering Journal 330(2017) 27.

[2] M. Long, S. Peng, W. Deng, X. Yang, K. Miao, N. Wen, X. Miao, W. Deng, Robust and thermal-healing superhydrophobic surfaces by spin coating of polydimethylsiloxane, Journal of Colloid and Interface Science 508 (2017) 19

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Estudo da influência do substrato na morfologia de filmes finos de prata

Yasmin Watanabe de Moura*, Rodrigo Barbosa Capaz[2], Renata Antoun Simão[1]

*watanabeyasmin@gmail.com, bolsista de doutorado do CNPq
[1] Laboratório de Superfícies e Filmes Finos, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ
[2]Instituto de Física, UFRJ, CP 68528, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
Este trabalho consiste na investigação da morfologia de filmes de prata depositados em diferentes substratos, por meio de simulações computacionais utilizando o modelo de Monte Carlo cinético. Durante o crescimento do filme são considerados os eventos de deposição de um átomo, difusão atômica e reevaporação. As simulações são realizadas em temperatura e taxa de deposição fixas, variando-se apenas o material do qual é composto o substrato. Após as simulações, os filmes obtidos foram avaliados em relação aos seus valores de rugosidade e área das ilhas formadas. Foi mostrado que a escolha do substrato ocasiona mudanças significativas nas características morfológicas dos filmes simulados.
Palavras-chave: *crescimento de filmes, Monte Carlo cinético, simulação.*

Introdução

Filmes de prata possuem uma ampla gama de aplicações: podem ser utilizados como eletrodos em dispositivos optoeletrônicos, como componentes de sensores, atuar em processos de catálise ou até mesmo em sistemas biológicos. As propriedades do filme, assim como seu desempenho na aplicação desejada, estão intimamente relacionadas às características de sua morfologia, como sua espessura e rugosidade. Em muitos casos, a morfologia do filme é definida nos estágios iniciais da deposição, sendo significantemente influenciada pelas condições de crescimento.

A simulação computacional é cada vez mais utilizada para a solução de problemas complexos, permitindo testar condições que não seriam possíveis através de experimentos realizados no laboratório, de forma rápida e eficiente. Entre as técnicas de simulação mais utilizadas para o estudo do crescimento de filmes está o modelo de Monte Carlo cinético [1]. Esse método se baseia na realização de uma sequência de eventos selecionados de forma aleatória, onde a probabilidade de um evento ser selecionado é proporcional à sua taxa de ocorrência.

Embora sejam encontrados trabalhos que abordem o efeito de parâmetros como a temperatura e a taxa de deposição no modo de crescimento de filmes metálicos, o efeito da escolha do substrato na morfologia do filme ainda é pouco estudado.

Este trabalho irá investigar a influência do substrato nos estágios iniciais do crescimento de filmes de prata por meio de simulações utilizando o modelo de Monte Carlo cinético.

Materiais e métodos

O modelo de simulação utilizado neste trabalho foi desenvolvido pela autora[2] e considera os eventos de deposição atômica, difusão atômica e de reevaporação que ocorrem durante o crescimento do filme.

Para quantificar a interação entre os átomos do filme é utilizado o potencial EAM (*Embedded Atom Model*), com os parâmetros referentes aos átomos de prata obtidos na literatura[3]. Para quantificar a interação entre os átomos de prata e os diferentes substratos são utilizados os valores de energia de ativação para a difusão superficial calculados por KIM *et. al* (2007)[4].

Os parâmetros de deposição simulados consistem em:

- Temperatura do substrato: 300 K;
- Taxa de deposição: 0,1 monocamadas/s;
- Materiais e orientação cristalográfica dos substratos: Si (111), Pt (111) e Ag (111);

Os resultados da simulação foram avaliados qualitativamente em termos de densidade, tamanho e forma das ilhas de prata sobre os substratos. As imagens também foram analisadas pelo software *ImageJ*, visando calcular a área das ilhas depositadas. Ademais, foram calculados os valores de rugosidade *rms* dos filmes ao longo do crescimento, de acordo com a equação 1 [5]:

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(h(x_i,x_j) - \acute{h})^2} \qquad \text{Eq.1}$$

onde **n** é o número de sítios ocupados e $h(x_i,x_j)$ é a espessura do filme no ponto (x_i,x_j).

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra a morfologia das ilhas formadas pelos átomos de prata, nos três subtratos propostos.

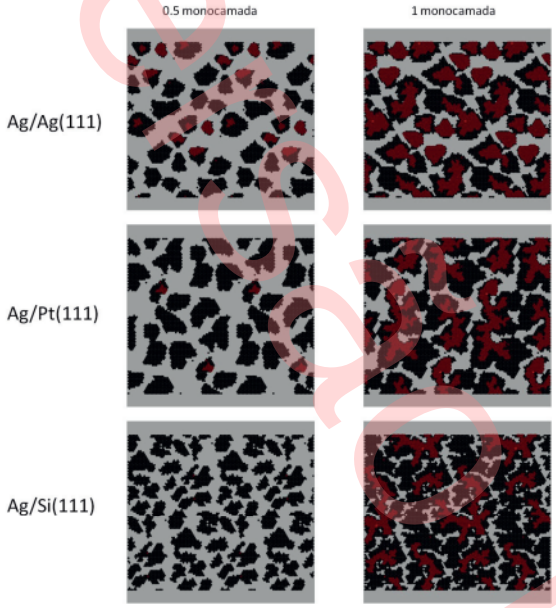


Figura 1 – Morfologia dos filmes de prata depositados sobre Ag, Pt e Si para as coberturas de 0,5 e 1 monocamadas (os átomos em preto estão localizados na primeira camada e os átomos em vinho, na segunda).

Partindo de uma análise visual dos filmes simulados, é possível observar que o substrato de prata da origem às ilhas de formatos mais uniformes quando comparado aos outros filmes. Analisando o filme depositado sobre o silício, nota-se que as ilhas formadas são menores e possuem bordas irregulares. Esse resultado é uma possível consequência do fato do silício apresentar a maior barreira para a difusão superficial da prata entre os três casos estudados[4].

Os valores de área das partículas e rugosidade dos filmes são apresentados na Tabela 1:

Tabela 1 – Valores de área e rugosidade dos filmes simulados

		Ag/Ag (111)	Ag/Pt (111)	Ag/Si (111)
Área média das partículas	nm²	8,92	14,65	9,87
Desvio padrão da área média	nm²	4,97	8,46	7,89
Área de substrato exposta	%	64,0	57,44	58,19
Rugosidade	nm	0,552	0,498	0,408

De acordo com os valores medidos, observa-se que os filmes depositados sobre o subtrato de prata possuem o maior valor de rugosidade e ocupam a menor fração do substrato, indicando um modo de crescimento tridimensional. Os filmes depositados sobre o substrato de platina possuem as maiores ilhas entre os três filmes, resultado do balanço entre a mobilidade dos átomos no substrato e uma maior energia de superfície da platina em relação à prata[6], aumentando a tendência do filme a cobrir uma maior área do substrato. A irregularidade no tamanho das ilhas de prata sobre o silício é representada por um alto desvio padrão em relação à área média das ilhas observadas. Entretanto, deve-se observar que alta energia de ativação para a difusão da prata sobre o silício, que ocasiona ilhas heterogêneas, também contribui para que esses filmes apresentem a menor rugosidade entre aqueles estudados.

Conclusões

Nesse trabalho foi possível observar a influência do substrato no crescimento de filmes de prata por meio de simulações computacionais. Observou-se que a escolha do substrato afeta características morfológicas do filme depositado, como homogeneidade das ilhas formadas e rugosidade do filme. Foi mostrado que uma alta afinidade dos átomos do filme pelo substrato, como no caso do silício, pode reduzir a rugosidade do filme ao mesmo tempo em que da origem a ilhas mais irregulares. No caso da prata, em que os átomos possuem maior mobilidade no substrato, as ilhas formadas possuem bordas bem definidas e tendência ao crescimento tridimensional.

Agradecimentos

A autora agradece ao CNPq pela bolsa de doutorado.

Referências

[1] K. Binder, Reports of Progress in Physics 60 (1997) 487
[2] Y. Watanabe, Simulação Pelo Método de Monte Carlo Cinético dos Estágios Iniciais do Crescimento de Filmes Finos Metálicos. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2017.
[3] J. Cai,Y.Ye, Physical Review B 54 (1996) 8398.
[4] S. Y. Kim, I. Lee, S. Jun, 2007, Physical Review B 76 (2007) 245407.
[5] Y. Zhu, X. Pan, Applied Surface Science 321 (2014) 24.
[6] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. Kollár, Surface Science 411 (1998) 186.

Impressão Preliminar

Influência da energia de superfície e rugosidade na formação de incrustações de carbonato de cálcio sobre aço inoxidável e recobrimentos de carbono

Lucas M. Sassi[1], Filipe Viana Ferreira[1]*, Mauro M. W. Júnior[1], Thiara F. M. Rodrigues[1,2], Gustavo Miranda Rocha[3], Sidnei Paciornik[4], Sérgio S. Camargo Jr.[1]

*fferreira@metalmat.ufrj.br
[1]Laboratório de Recobrimentos Protetores, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ
[2]Vallourec Competence Research Center, Rua Paulo Emílio Barbosa 485, 21941-615, Rio de Janeiro, RJ
[3]Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, UFRJ, Av. Carlos Chagas Filho 373, 21941-902, Rio de Janeiro, RJ
[4]Departamento de Engenharia Química e de Materiais, PUC-Rio, Rua Marquês de São Vicente 225, 22453-900, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
Incrustações salinas são um problema significativo para diversos setores da indústria, como óleo e gás e geração de energia. Embora o fenômeno seja estudado há muito tempo, não há ainda consenso sobre a influência das propriedades de superfície. Neste trabalho, foram realizados ensaios de incrustação de carbonato de cálcio sobre superfícies distintas de aço inoxidável e recobrimentos à base de carbono, e a influência da energia de superfície e da rugosidade foram investigadas. Os resultados contradizem a teoria clássica da nucleação: a massa do depósito varia de forma inversa com a energia total de superfície e a rugosidade média. O ganho de massa é bem descrito por um modelo empírico dependente da energia total de superfície e do expoente de rugosidade, com $R^2 = 0,81$. Os resultados obtidos são valiosos para o desenvolvimento de superfícies anti-incrustantes.
Palavras-chave: incrustação, carbonato de cálcio, energia de superfície, rugosidade, recobrimentos de carbono.

Introdução

Incrustações salinas causam sérios prejuízos à indústria devido à redução de fluxo ou entupimento de tubulações e membranas, aceleração da corrosão, etc. Os métodos tradicionais de prevenção e remoção desses depósitos são custosos e até mesmo perigosos, o que justifica o grande interesse no desenvolvimento de superficies anti-incrustantes. Falta consenso, contudo, sobre a correlação entre propriedades de superfície do substrato e a tendência de formação de depósitos, assim como se o fenômeno de nucleação dos sais pode ou não ser descrito pela teoria clássica. É o objetivo deste trabalho, portanto, investigar essa correlação.

Materiais e métodos

Superfícies de aço inoxidável 304 polido foram recobertas por recobrimentos diversos: duas, por grafeno (quatro ou somente uma camada) sintetizado por deposição química de vapor, enquanto outras foram submetidas a *sputtering* por plasma de argônio e recobertas por carbono amorfo tipo diamante (DLC, em inglês), puro ou dopado com silício ou flúor, em uma câmara de deposição química de vapor assistida por plasma.

O ângulo de contato das amostras com água e di-iodometano foi medido com um goniômetro Dataphysics *Contact Angle System* OCA, e a energia de superfície foi obtida pelo método de Fowkes. Já rugosidade aritmética média R_a foi medida tanto com um perfilômetro de ponta de prova Bruker DektakXT com uma ponta de aço de raio nominal de 12,5 µm, quanto também com um microscópio de força atômica (AFM, em inglês) Bruker Dimension Icon no modo PeakForce Tapping® em ar com uma ponta de silício de raio nominal de 7 nm. A rugosidade de superfície foi investigada ainda como função do tamanho de varredura a partir das imagens obtidas por AFM.

Os ensaios de incrustação de carbonato de cálcio foram realizados em triplicata pelo método do cilindro rotatório, em que a amostra é submersa, em rotação, em uma solução supersaturada a temperatura e velocidade constantes. Após 165 min, a amostra foi retirada, secada em estufa e pesada em uma balança de precisão.

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra a rugosidade R_a das diversas amostras. É evidente que a medida é extremamente dependente tanto do método quanto da escala de varredura. A Figura 2 mostra imagens de AFM de algumas das amostras e explica por que a escolha arbitrária do modo de medição tem enorme impacto: as superfícies apresentam topografia e morfologia diferentes a depender da magnificação, resolução e comprimento de varredura adotados.

A barreira de energia para a nucleação é afetada por irregularidades no substrato da mesma ordem de tamanho dos núcleos críticos. Visto que este é

Versão Preliminar

da ordem de poucos nanômetros, é necessário um parâmetro de rugosidade que englobe várias escalas de varredura. A Figura 3 apresenta como R_a varia em função do tamanho l de varredura até sua saturação. Antes disso, observa-se que R_a é proporcional a l^{α}, onde α é o expoente de rugosidade.

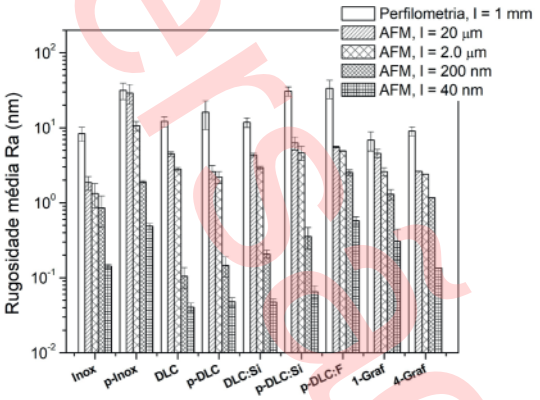


Figura 1 – R_a das amostras para diferentes tamanhos l de varredura. Amostras com o prefixo "-p" foram submetidas a *sputtering* anterior ao recobrimento.

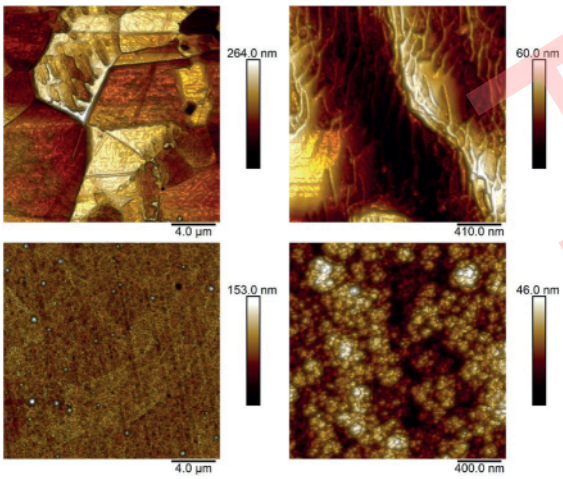


Figura 2 – Imagens de AFM das amostras de p-Inox (em cima) e p-DLC:F (embaixo).

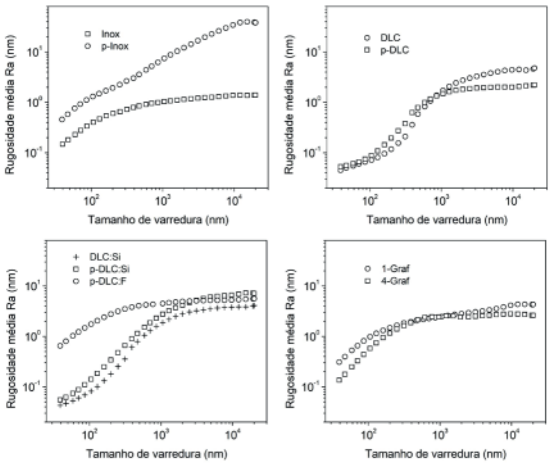


Figura 3 – R_a como função do tamanho de varredura.

A Figura 4 mostra, no canto superior esquerdo, a correlação entre energia total de superfície γ_{total} e ganho de massa M. Embora um simples ajuste linear resulte em um $R^2 = 0,51$, não é razoável que M decresça indefinidamente. Portanto, adotou-se um ajuste parabólico, segundo o qual há um valor ótimo de energia para a minimização do depósito. Já o canto superior direito mostra a correlação entre M e α. Com somente esses dois parâmetros, é possível descrever M com grande acurácia por meio do simples modelo empírico apresentado na Equação 1.

$$M = A + B(\gamma_{total} - \gamma_o)^2 + C\alpha, \qquad \text{Eq. 1}$$

onde: A = 9,89, B = 6,73x10^{-2}, C = 2,07 e γ_o = 70 para M e γ em unidades de mg/cm^2 e mJ/m^2.

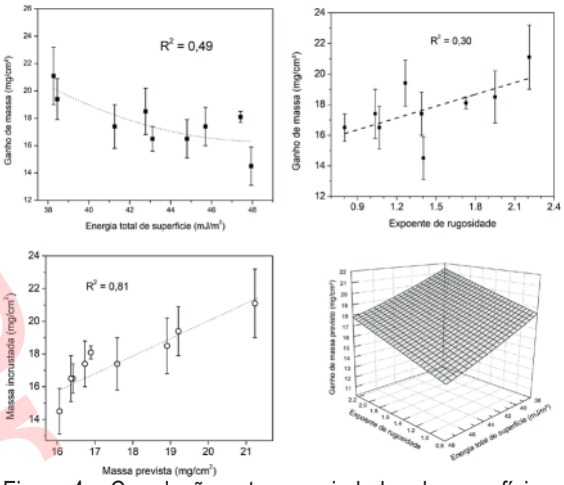


Figura 4 – Correlação entre propriedades de superfície e ganho de massa, e modelo empírico obtido.

Conclusões

A massa incrustada apresenta correlação inversa com energia total de superfície, e direta com expoente de rugosidade, ao contrário do que afirma a teoria clássica de nucleação. Um modelo empírico dependente somente desses dois parâmetros descreve bem o ganho de massa. A correlação com o expoente de rugosidade apresenta grande vantagem, visto que esse parâmetro não depende do tamanho de varredura. Acredita-se que essas são informações valiosas para o desenvolvimento de superfícies anti-incrustantes.

Agradecimentos

Agradecimentos ao Prof. M.E.H.M. Costa, do laboratório Van de Graaff da PUC-Rio; ao laboratório de Física Biológica da UFRJ; e ao Dr. T.H.R. da Cunha, do Departamento de Física da UFMG.

Este trabalho foi financiado em parte pelo CNPq, FAPERJ e FMC Technologies.

Versão Preliminar

Análise comparativa das propriedades dos filmes de HMDSO (hexametildisiloxano) e HMDSO combinado com CO_2 (dióxido de carbono)

Aline Vaz Pimentel, Soraya Nassar Sakalem, Renata Antoum Simão
pimentel.aline0409@gmail.com
Laboratório de Superfícies e Filmes Finos
Centro de Tecnologia, Av. Athos da Silveira Ramos, 149- Bloco F, segundo andar, CEP 21941-909, Rio de Janeiro, RJ.

Resumo
O presente trabalho consiste na comparação entre as propriedades dos filmes depositados por plasma de HMDSO e HMDSO combinado com CO_2 em substratos de alumínio e de silício por meio da técnica de deposição química em fase vapor assistida por plasma (PECVD). As micrografias dos filmes depositados indicam que eles são constituídos por pequenos grânulos, com dimensões nanométricas, entre 100 e 300 nm e que a inclusão do CO_2 no processo de deposição reduz o teor de carbono do filme.

Palavras-Chave: Hexametildisiloxano, gás carbônico, filmes, recobrimento.

Introdução

Os filmes à base de HMDSO podem ser usados como camadas hidrofóbicas, retardantes de chama, sensores de umidade, revestimentos para materiais biocompatíveis, camadas de proteção contra corrosão, filmes de barreira para alimentos e embalagens farmacêuticas[1]. Sua vasta aplicação motiva pesquisadores a buscarem melhorias nas propriedades dos filmes a base de HMDSO. Nesse cenário, verificou-se a oportunidade de possíveis melhorias no filme ao incluir o CO_2 em seu processo de formação. Diante disso, realizou-se a deposição dos filmes de HMDSO e HMDSO com CO_2 em dois substratos distintos, silício e alumínio, a fim de comparar suas propriedades.

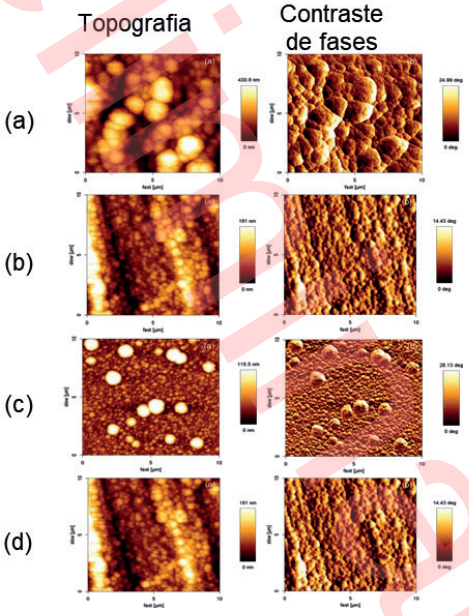
Materiais e métodos

Os filmes foram obtidos por deposição química em fase vapor assistida por plasma (PECVD), no reator do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos. A limpeza e ativação da superfície foi realizada com plasma de argônio por 10 minutos com tensão de autopolarização de -90 V. Sobre a superfície limpa foram depositados filmes em duas condições distintas, uma utilizando somente o HMDSO e a outra utilizando o HMDSO combinado com CO_2 – com pressões parciais de $1{,}0\times10^{-1}$ mbar de HMDSO e $4{,}2\times10^{-2}$ mbar de CO_2. Nos dois casos o tratamento foi realizado durante 40 minutos, com a mesma tensão de autopolarização. Após as deposições, os filmes foram caracterizados.

Análises morfológicas e estruturais dos filmes foram realizadas através da microscopia de força atômica (AFM). As imagens foram obtidas com o microscópio 1M Plus da JPK Instruments do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos. A composição química dos filmes foi obtida através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo VEGA 3 da marca TESCAN do Núcleo de Microscopia da COPPE, com um aumento de 10.000x.

Resultado e discussão

As imagens obtidas através do AFM (figura 1, a-d) indicam que houve formação de grânulos e que, com a adição do CO2 na câmara de reação, os grânulos gerados ficam menores.



Versão Preliminar

Figura 1 – Imagens de AFM (a) alumínio tratado com HMDSO (b) alumínio tratado com HMDSO e CO_2 (c) silício tratado com plasma de HMDSO (d) silício tratado com plasma de HMDSO com CO_2

As imagens de contraste de fase indicam que os filmes apresentaram uma única fase e as imagens de topografia sugerem partículas entre 100 nm e 300 nm. Essa diferença no tamanho das partículas é devido à presença do CO_2 no processo, uma vez que sua presença reduz a concentração de HMDSO no sistema, levando ao aumento da quantidade de energia plasmática por molécula de HMDSO, e consequentemente um maior grau de decomposição dessa molécula [2]. Os mapas composicionais das amostras (figuras 2 e 3) indicam que os filmes produzidos por plasma de HMDSO com CO_2 possuem menor teor de carbono que o filme produzido por plasma de HMDSO. Isso acontece, pois, ao incluir o CO_2 no sistema, há maior grau de decomposição do HMDSO e como consequência disso, os grupos alquil gerados a partir dessa decomposição reagem com os oxigênios liberados na decomposição da molécula de CO_2 gerando moléculas fugitivas que não se depositam no filme.

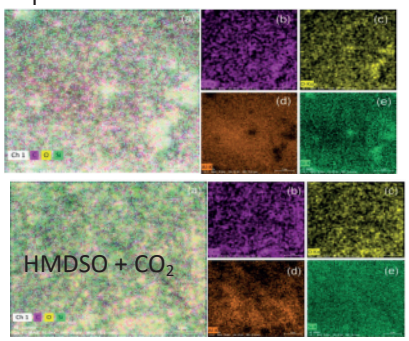


Figura 2–Mapa composicional da amostra de alumínio tratada com HMDSO e HMDSO combinado com CO_2.

Conclusões

Ao observar os resultados obtidos verifica-se que a presença do CO_2 no sistema tem influência no tamanho das partículas, já que quando utilizado há formação de grânulos menores. Além disso, com a adição do CO_2 no reator a composição química do filme é modificada, apresentando menor concentração de carbono.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e ao Núcleo de Microscopia da COPPE pelas imagens de MEV.

Referências

[1] M. D. F. Albuquerque, E. Santos Jr, R. R. T. Perdone, e R. A. Simão, "Effect of self-bias voltage on the wettability, chemical functionality and nanomechanical properties of hexamethyldisiloxane films", Thin Solid Films, vol. 564, p. 73–78, 2014.

[2] A. Laukart, M. Thomas, U. Schwarting and C. Klages, "Hydrophobic and release films from HMDSO – a parametric study for using atmospheric pressure plasma processes", 22nd International Symposium on Plasma Chemistry, p. 1-4, 2015.

Versão Preliminar

Fabricação de revestimentos à base de silicone RVT e partículas de sílica aplicados em substratos de vidro e avaliação da hidrofobicidade

Ariadne Gonçalves de Leão[1]*, Bluma Guenther Soares[1], Arthur de Castro Ribeiro[2]

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

[1]Laboratório de Misturas Poliméricas e Compósitos Condutores- LMPCC, IMA/PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-598, Rio de Janeiro, RJ

[2]Centro de Pesquisas em Energia Elétrica (CEPEL), Av. Horácio Macedo,354, Cidade Universitária da UFRJ, 21941911, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Neste trabalho foram produzidos revestimentos à base de silicone RVT e partículas de sílica com diferentes concentrações (5%, 10% e 15% em massa (RSNF5, RSNF10, RSNF15), respectivamente). A aplicação dos revestimentos foi feita pela técnica de pulverização em substratos de vidro. A molhabilidade superficial dos revestimentos foi analisada pelo ângulo de contato e se mostrou dependente da concentração de sílica adicionada à matriz de silicone. A média geral dos ângulos de contato para as amostras contendo 5% e 15% de sílica na composição é de 89° e 128°, respectivamente, um aumento de aproximado de 44% na hidrofobicidade desses revestimentos.

Palavras-chave: revestimentos, hidrofobicidade, ângulo de contato, partículas de sílica.

Introdução

Revestimentos hidrofóbicos têm recebido grande atenção da comunidade científica e industrial, devido as diversas possibilidades de aplicação em áreas como autolimpeza, anticorrosão, antiembaçamento etc. Está bem estabelecido que alguns materiais como alguns óxidos metálicos (dióxido de titânio, óxido de zinco, óxido de cobalto), nanotubo de carbono, grafeno, etc., podem ser utilizados na produção de revestimentos com elevada hidrofobicidade para aplicações industriais em larga escala. Entretanto, um outro material bastante utilizado para a produção desses revestimentos com baixa energia de superfície é a sílica. A sílica é um polímero inorgânico inerte, possui grande estabilidade térmica, mecânica e química e alta porosidade. Além disso, possui as vantagens do custo acessível e método de preparo relativamente simples que permite reprodutibilidade [1-3]. O presente trabalho tem como principal objetivo produzir através da pulverização, uma técnica simples e eficiente, revestimentos hidrofóbicos, à base de partículas de sílica inseridas numa matriz de silicone, para aplicação em substratos de vidro.

Materiais e métodos

Os materiais utilizados foram: RVT Silicone (US-CF-2403 resin) fornecido pela empresa Dow Corning® agente de Cura- Tyzor® TnBT (tetra n-butil titanato) fornecido pela empresa Dorf Ketal; álcool Isopropílico (Isopropanol), P. A. (pureza 99,5%), fornecido pela empresa Isofar e sílica comercial Aerosil® 200, com área superficial (175-225m^2/g) e tamanho médio de partícula de 3-20nm fornecida pela empresa Evonik. Os equipamentos utilizados na preparação dos revestimentos foram: Ultra-Turrax basic fabricado por IKA (Modelo T-10), equipado com elemento de dispersão (S10N - 10G), utilizado como homogeneizador; Sonicador (modelo 450) fabricado pela empresa Branson Digital Sonifier®; Pistola para pintura modelo (MS-01) fabricado pela Empresa Steula Equipamentos LTDA; Para caracterização do grau de hidrofobicidade dos revestimentos foi utilizado o equipamento goniômetro (modelo 250), Ramé-Hart Instrument.

Os revestimentos foram produzidos pela mistura em solução do silicone e das partículas de sílica, com diferentes concentrações, sob agitação constante em ultra-turrax por 10 minutos com rotação de (~14.500rpm) e posteriormente sob agitação constante em sonicador com amplitude de 30% durante 5 minutos. A temperatura nesta etapa foi controlada por meio de refrigeração, com a imersão do recipiente contendo a solução, em banho de gelo. As diferentes soluções foram então pulverizadas, com auxílio da pistola para pintura com pressão fixa de ar comprimido de 35 psi, sob lâminas de vidro para microscopia. Posteriormente, a formação dos revestimentos sobre os substratos de vidro se deu por evaporação do solvente em temperatura ambiente. O grau de hidrofobicidade

Versão Preliminar

dos revestimentos foi analisada pela técnica de ângulo de contato. Cada amostra teve um total de cinco medições, em diferentes posicionamentos na superfície. Além disso, esta análise foi realizada em triplicata para cada amostra.

Resultados e discussão

Os resultados de ângulo de contato obtidos para os revestimentos podem ser observados na Figura 1. É possível observar que o ângulo de contato do grupo RSNF aumentou com aumento da concentração de sílica na composição, tendência esta encontrada também no trabalho de NAGAPPAN *et al*. (2014) [4]. Este aumento no grau de hidrofobicidade pode estar diretamente ligado à mudança na rugosidade superficial, ou seja, quanto maior a concentração sílica, maior rugosidade é conferida à superfície da amostra e consequentemente maior o valor do ângulo de contato [5]. A média geral do ângulo de contato para as amostras contendo 5% de sílica (RSNF5) na composição é de aproximadamente 89° e de 128° para as amostras contendo 15% de partículas de sílica (RSNF15), sendo este, um aumento de aproximadamente 44% no valor do ângulo de contato. Para efeito de comparação, foi realizado também a análise do ângulo de contato de uma amostra livre de partículas de sílica, contento apenas silicone, sendo a média do valor do ângulo de contato obtido, de 90,3°.

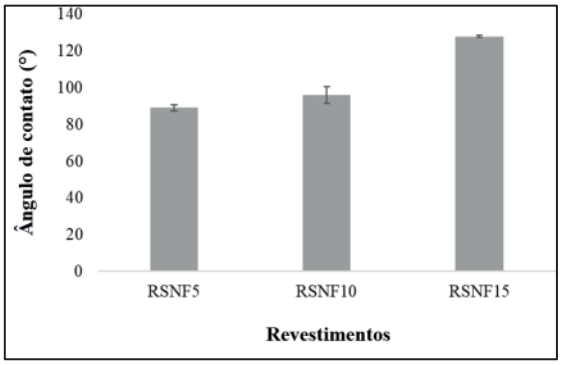


Figura 1 – Média dos ângulos de contato das amostras do grupo RSNF e seus respectivos desvios-padrão.

Conclusões

Neste trabalho foram desenvolvidos revestimentos à base de partículas de sílica e silicone para avaliação da hidrofobicidade. A técnica de pulverização utilizada se mostrou eficiente na produção dos revestimentos. O ângulo de contato das amostras se mostrou dependente da concentração de sílica adicionada à matriz de silicone. Os resultados mostraram que a inserção de apenas 15% de sílica promoveu um aumento de 44% no ângulo de contato, quando comparado ao revestimento contendo 5% de sílica.

Agradecimentos

CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado.
CEPEL, pelo uso do goniômetro.
IMA/UFRJ, pelo uso do Laboratório LMPCC- J112.

Referências

[1] E. C. CHO, Chemical Engineering Journal, 314 (2017).
[2] W. LIN, Surface & Coatings Technology, 345, (2018).
[3] S. DAS, Ind. Eng. Chem. Res., 57 (2018).
[4] S., NAGAPPAN, Nano Convergence, 1 (2014) 1.
[5] D. ASLANIDOU, Materials,11 (2018) 585.

Leonardo Preliminar

Filmes antibacterianos em sementes de jarina obtidos por óleo de copaíba e jato de plasma frio

Yuri Ferreira da Silva[1]*, Vanessa de Moura Queiroz[1], Natália Mayumi Andrade Yoshihara[2], Braulio Soares Archanjo[2], Renata Nunes Oliveira[3], Renata Antoun Simão[1]

*yuri@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado do CNPq
[1]Laboratório de Engenharia de Superfícies, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ
[2]Nucleo de Laboratórios de Microscopia, NULAM-INMETRO, Av. N. S. das Graças, 50, 25250-020, Duque de Caxias, RJ
[3]Laboratório de Sistemas Particulados, DEQ-UFRRJ, Km 7, BR 475, 23890-000, Seropédica, RJ

Resumo
Sementes de jarina são empregadas na fabricação de peças de alta joalheria apontadas como alternativas sustentáveis ao marfim. Entretanto, sua composição química baseada em manana as torna vulneráveis à biodegradação. Neste contexto, filmes antibacterianos foram produzidos a partir da ativação do óleo de copaíba usando jato de plasma frio à pressão atmosférica e caracterizados por FTIR e ângulo de contato em água. Para avaliar a adesão bacteriana à superfície das amostras, estas foram expostas a bactérias *S. aureus* e analisadas por MEV. As superfícies tratadas a plasma de ar apresentaram maior afinidade com as bactérias devido ao aumento da hidrofobicidade por polimerização de cera na superfície. A adesão bacteriana foi reduzida nos filmes obtidos do óleo de copaíba devido à ação de grupos funcionais do óleo retidos após exposição ao plasma.
Palavras-chave: jarina, óleo de copaíba, plasma, adesão, *S. aureus*.

Introdução

As sementes das palmeiras de jarina (*Phytelephas macrocarpa* Ruiz & Pav.), nativas da Amazônia, têm sido empregadas na fabricação de peças de alta joalheria apontadas como alternativas sustentáveis a peças baseadas em marfim, que apesar de ilegais, são comercializadas como artigos de luxo, contribuindo para o abate de milhares de elefantes africanos anualmente [1]. Entretanto, sua composição química baseada em manana, polissacarídeo linear constituído por unidades de β-d-manose, as torna vulneráveis ao ataque de micro-organismos que podem provocar alterações em tamanho, cor e peso além de causar alergias de pele. Estes fatores podem afetar sua credibilidade como gema orgânica. Filmes antimicrobianos têm sido obtidos por PECVD (Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma) usando metabólitos secundários de plantas tais como óleos essenciais e extratos vegetais [2]. Entre as principais óleo-resinas da flora brasileira, o óleo de copaíba destaca-se devido às suas propriedades antimicrobianas, anti-inflamatórias e curativas, o que o tornou popular na medicina tradicional da Região Amazônica [3]. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é produzir revestimentos antibacterianos em sementes de jarina a partir da ativação do óleo de copaíba usando jato de plasma frio à pressão atmosférica, conforme ilustrado na Figura 1.

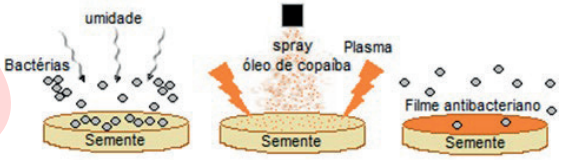


Figura 1 – Esquema representando as etapas do trabalho apresentado.

Materiais e métodos

Sementes de jarina (Manaus, AM) foram cortadas em discos de 0,5 cm de espessura e suas superfícies foram desbastadas por lixamento e polidas com alumina. Em seguida, as amostras foram submetidas por 15 min a banho ultrassônico e armazenadas em dessecador. Tratamentos a jato de plasma frio com ar atmosférico (*PlasmaPen™*, PVA TePla America) foram realizados com 4 varreduras a 1,5 cm de distância usando um sistema de movimentação com área de 2,5 x 2,5 cm^2 a 1,4 cm/s. Para a produção dos revestimentos, óleo de copaíba (*Amazon Ervas*) foi depositado nas amostras por *spray* e ativado por meio de exposição ao plasma. Após os tratamentos, o óleo não polimerizado foi removido em banho ultrassônico e as amostras foram armazenadas em dessecador. Após 24 h, as amostras foram caracterizadas por FTIR (Thermo-Scientific, 32 varreduras, 4 cm^{-1}) e ângulo de contato em água (Ramé-Hart, 500-F1, 100 medidas, 0,2 s) para avaliar o efeito do tratamento a plasma. Posteriormente, estas foram expostas a um cultivo de bactérias (*S. aureus*, 10^8 UFC/mL)

por 24 h e submetidas à fixação com glutaraldeído (*Vetec Química*) e desidratação com diluições de etanol (*Vetec Química*). Para avaliar a adesão de bactérias nas superfícies tratadas, as amostras foram recobertas com ouro e analisadas por MEV (*Helios Nanolab 650, 10 kV, 100 pA*).

Resultados e discussão

Os resultados de MEV e ângulo de contato em água (Figura 2) mostram menor acúmulo de bactérias nas superfícies após tratamento. A amostra sem tratamento (Figura 2-b) permitiu a formação de biofilme na superfície, apresentando camadas múltiplas. Com o tratamento a plasma de ar (Figura 2-c), é possível observar que não ocorreu sobreposição de camadas bacterianas, indicando maior afinidade pela superfície. Esta afinidade é associada à polimerização de um filme de cera que migra do interior da semente durante exposição ao plasma [4,5]. Estes resultados estão relacionados à molhabilidade das amostras, demonstrada pelo ângulo de contato em água. O *S. aureus* é moderadamente hidrofílico (~70º) [2], logo apresenta maior afinidade após o tratamento a plasma de ar (~78,9º), resultando em dispersão mais uniforme das bactérias ao longo da superfície, formando camada única. Por outro lado, as amostras tratadas a plasma e óleo de copaíba, apesar de possuir ângulo de contato similar (~81,9 º), não apresentaram acúmulo de bactérias na superfície, confirmando sua ação antibacteriana.

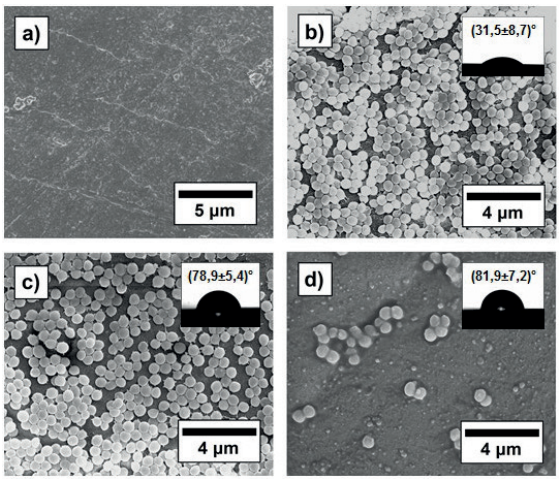


Figura 2 – Imagens de MEV e resultados de ângulo de contato em água para amostras: controle negativo (a), controle positivo sem tratamento (b), superfície tratada a plasma de ar (c), filme de óleo de copaíba tratado a plasma (d).

O comportamento antimicrobiano dos filmes pode estar associado à sua composição química. Os espectros de FTIR (Figura 3) na região de 1800 a 1600 cm^{-1} apresentam picos correspondentes a ácidos carboxílicos (1743 cm^{-1}), cetonas (1693 cm^{-1}) e hidroxilas (1640 cm^{-1}). A amostra tratada a plasma de ar apresentou maior intensidade nos grupos ácido carboxílico em comparação ao pico de 1640 cm^{-1}, devido à formação da camada de cera polimerizada na superfície [4,5]. Por outro lado, a amostra com o filme de óleo de copaíba apresentou estes grupos funcionais em maior intensidade, além do surgimento de grupos cetona provenientes do precursor [3]. Estes grupos funcionais provavelmente estão associados à atividade antibacteriana, corroborando os resultados de MEV e ângulo de contato em água.

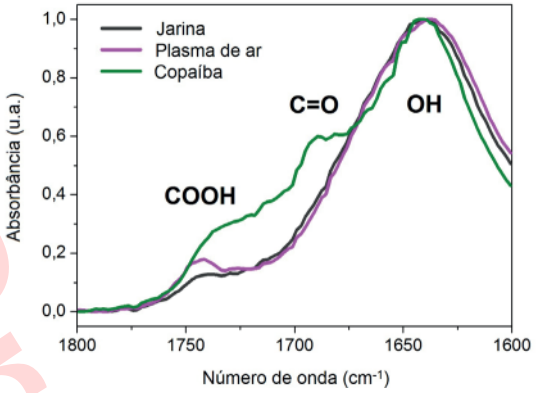


Figura 3 – Espectros de FTIR na região de 1800 a 1600 cm^{-1} para semente de jarina, amostra tratada a plasma de ar e amostra com filme de óleo de copaíba.

Conclusões

Filmes com atividade antibacteriana podem ser produzidos a partir da ativação do óleo de copaíba por meio de jato de plasma frio. A adesão bacteriana está associada à hidrofobicidade das superfícies e aos grupos cetona e ácido carboxílico retidos do óleo de copaíba após exposição ao plasma.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

[1] Y. Chu, M. A. Meyers, B. Wang, W. Yang, J. Y. Jung, C. F. M. Coimbra, Sci. Rep. 5 (2015) 14387.
[2] A. Al-Jumaili, K. Bazaka, M. V. Jacob, Nanomaterials 7 (2017) 270.
[3] J. G. O. Pinheiro, E. A. Tavares, S. S. Silva, J. F. Silva, et al., Int. J. Mol. Sci. 18 (2017) 2388.
[4] X. Q. Wang, R. W. Zhou, G. Groot, K. Bazaka, A. B. Murphy, K. Ostrikov, Sci. Rep. 7 (2017) 5601.
[5] J. Zigon, M. Petric, S. Dahle, Holzforschung 72 (2017) 11.

Livro de Resumos

Efeito do tratamento alcalino sobre a morfologia superficial de sementes de jarina

Pedro Henrique Cavalcante Veras[1*], Yuri Ferreira da Silva[1], Renata Nunes Oliveira[2], Renata Antoun Simão[1]

*cavalcanteepedro@poli.ufrj.br, aluno de graduação em Engenharia de Materiais
[1]Laboratório de Engenharia de Superfícies, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ
[2]Laboratório de Sistemas Particulados, DEQ-UFRRJ, Km 7, BR 475, 23890-000, Seropédica, RJ

Resumo
O endosperma das sementes de Jarina, devido a sua aparência e características mecânicas, tem sido apontado como uma alternativa verde ao marfim animal, que devido à exploração ilegal, gera um mercado negro e contribui para a extinção de grandes mamíferos para a extração de suas presas. Este material é composto predominantemente por manana I, solúvel em álcali, e manana II. Neste sentido, amostras de sementes foram submetidas a tratamento alcalino para avaliar o efeito sobre sua composição química, analisada por FTIR, e morfologia superficial, observada por AFM. Como resultado, foi possível observar que o tratamento alcalino promove a retirada da manana permitindo observar nova morfologia composta por manana II e celulose.
Palavras-chave: jarina, manana, tratamento alcalino, FTIR, AFM.

Introdução

Originárias da região Amazônica, as palmeiras de jarina (Phytelephas macrocarpa Ruiz & Pav.), produzem sementes com endosperma branco e rígido, semelhante ao marfim animal, motivo pelo qual as sementes são conhecidas como "marfim vegetal" [1]. Sua utilização dá-se na forma de biojóias, limitadas pelo tamanho reduzido da semente, em torno de 2 a 4 cm de diâmetro. Este material é composto predominantemente por manana, um polissacarídeo linear que ocorre em dois tipos: manana I, solúvel em álcali, com morfologia granular, e manana II, insolúvel, com morfologia fibrilar. Apesar das diferentes morfologias, ambos apresentam a mesma composição química baseada em unidades de β-d-manose [2] e encontram-se intimamente ligados, dificultando sua análise imediata. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi aplicar um tratamento alcalino em sementes de jarina para remover a manana I e, assim, distinguir seus componentes microestruturais por meio da análise por AFM.

Materiais e Métodos

As sementes de jarina foram adquiridas em mercado local (Manaus, AM). Suas cascas foram removidas por impacto e lixamento e cortadas, resultando em 3 amostras (A, B, C) em formato de discos com aproximadamente 0,5 cm de espessura. Em seguida, as amostras foram debastadas por lixamento, polidas com alumina, imersas em banho ultrassônico por 15 min para limpeza e, por fim, armazenadas em dessecador por 24 hrs.

Todas as amostras foram imersas em solução etanol-tolueno (7:3) para remoção dos extrativos [3]. Logo após, a amostra A foi mantida como controle enquanto as amostras B e C foram imersas em soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH, 6%) e de potássio (KOH, 7%), respectivamente, almejando-se a solubilização e retirada da manana I [4]. Ao final do processo, estas foram lavadas abundantemente em água destilada, armazenadas em dessecador e caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia de força atômica (AFM) no modo contato intermitente.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta o espectro de FTIR das diferentes amostras. Observa-se que a amostra C apresenta diminuição de intensidade dos picos em 3465 e 3359 cm^{-1}, associados aos grupos OH presentes na manana I cristalina [2], e que estes picos desaparecem quase totalmente na amostra B. A mesma tendência também aconteceu nos picos em 804 cm^{-1}, correspondente à terminações de cadeia de α-manose, 869 cm^{-1}, associado à vibrações do anel de D-manopiranose e 937 cm^{-1} associado às ligações β da manose e celulose, todos relacionados à manana I [2], indicando sua solubilização e remoção das amostras.

Na amostra B é observável um pico de maior intensidade em 1426 cm^{-1} associado à vibrações de torsão de CH_2 na celulose [5],

Versão Preliminar

indicando uma alteração no ambiente químico permitindo maior liberdade de vibração para estas ligações. Este resultado indica que o tratamento alcalino promoveu a retirada da manana I nas amostras B e C, permitindo que os grupos CH_2 da celulose vibrem com maior intensidade. Assim, fica evidente que o endosperma das sementes também apresenta celulose em sua composição. Ao comparar as amostras B e C, é possível concluir que a retirada da manana I foi mais eficiente para o NaOH em relação ao obtido por ataque com KOH.

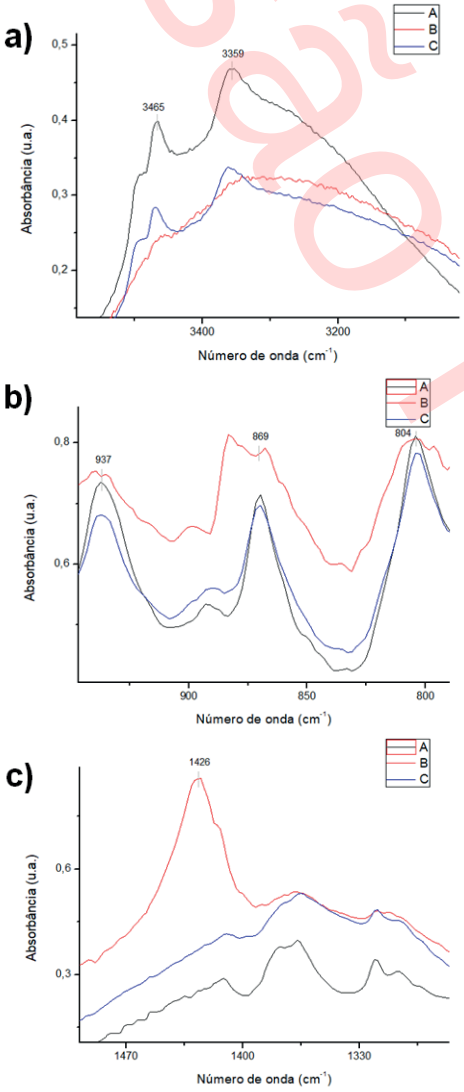


Figura 1 – Espectros de FTIR para as regiões de OH (a), ligações β (b) e ligações C-H (c).

As imagens de AFM (Figura 2) apresentam diferenças significativas. Enquanto na amostra A há um aspecto fibrilar uniforme ao longo da área analisada, uma topografia granular é observada para a amostra B. A amostra C tem topografia granular, similar à observada nas amostras A e B. Por outro lado, observa-se que as amostras B e C apresentam grânulos com aspecto mais definido em comparação à amostra A, o que indica uma alteração na rugosidade da superfície. É também notável que as imagens de fase das amostras B e C diferem da amostra A, indicando uma mudança no componentes de suas superfícies, provavelmente associada à remoção da manana I, permitindo observar a estrutura na forma de placas compostas por celulose e manana II [4].

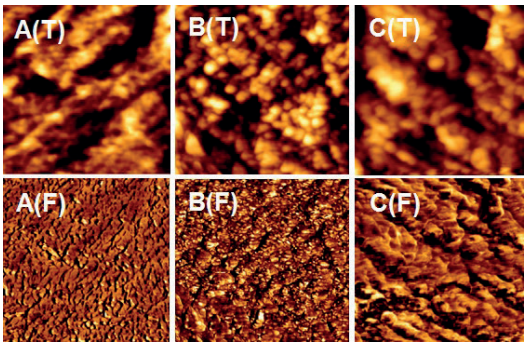


Figura 2 – Imagens de topografia (T) e fase (F) de AFM em área de 10 µm x 10 µm para amostras A, B e C.

Conclusões

É possível concluir que o ataque alcalino no endosperma da semente de jarina é capaz de remover a manana I e que o NaOH aparenta ser mais eficiente que o KOH. Além disso, a remoção da manana I permite observar, nas imagens de AFM, uma nova estrutura associada à manana II e celulose, confirmando a presença destes componentes no endosperma da semente.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

[1] M. L. Costa, S. F. S. Rodrigues, H. Hohn, H. Pöllmann, Hallesches Jahrb. Geowiss. 34 (2012).
[2] Y. F. da Silva, Revestimentos em sementes de jarina à base de óleos ativados por jatos de plasma frio, PEMM/COPPE/UFRJ (2019).
[3] J. P. S. Morais, M. F. Rosa, J. M. Marconcini, Embrapa Documentos 236 (2010).
[4] C. L. O. Petkowicz, F. Reicher, H. Chanzy, F. R. Taravel, R. Vuong, Carbohydr. Polym. 44 (2001).
[5] X. Colom, F. Carrillo, F. Nogue, P. Garriga, Polym. Degrad. Stab. 80 (2003) 3.

Versão Preliminar

Versão Preliminar

UM MÉTODO SIMPLES E RÁPIDO DE FABRICAR SUPERFÍCIES METÁLICAS SUPERHIDROFÓBICAS A PARTIR DE NANOPARTICULAS DE ÓXIDO DE FERRO E RECOBRIMENTO DE FILMES FINOS

Mauro Meliga Wysard Jr[1]*, Ségio Alvaro de Souza Camargo Jr[1]

*maurowysard@metalmat.ufrj.br, doutorando

[1]Laboratório de Recobrimentos Protetores, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Superfícies superhidrofóbicas tem atraído muita atenção devido a suas potenciais aplicações. Neste trabalho, um tipo de gás fluorado (1,1,1,2 tetrafluoroetano) foi utilizado para desenvolver um filme fino de baixa energia de superfície, possibilitando desenvolver um método simples e rápido de tratamento superficial capaz de produzir superfícies metálicas (AISI 347) superhidrofóbicas. Através da combinação de uma superfície micro/nano-estruturada produzida por ataque ácido e modificação química em um sistema de rf-PECVD, as superfícies metálicas apresentaram valores de ângulo de contato de até 164° e, após recobertas com filme fino de carbono fluorado, ângulos de deslizamento menores que 3°, tornando a liga metálica totalmente repelente a água.

Palavras-chave: superhidrofobicidade, superfícies hierárquicas, AISI 347, filmes finos.

Introdução

Durante a década passada, superfícies superhidrofóbicas (SS), as quais são definidas por terem um ângulo de contato (AC) maior que 150° e baixa adesão superficial (histerese até 10° de inclinação) foram desenvolvidas e estudadas em uma variedade de substratos, incluindo tecidos, polímeros e cerâmicos. Nos últimos quatro anos, superfícies metálicas superhidrofóbicas se tornaram alvo de estudos científicos devido a grande aplicabilidade industrial. Tais materiais podem apresentar características autolimpantes [1], anticorrosivas [2], anti-incrustante [3] e baixa resistência ao escoamento. Estas propriedades são obtidas com a combinação de dois fatores, morfologia em escala micro/nanométrica (estruturas hierárquicas) e composição química de baixa energia superficial. A rugosidade superficial é comumente obtida por técnicas de sol-gel, eletrodeposição[2], ablação a laser, jateamento de areia etc. Para a modificação química, a utilização de moléculas fluoradas é muito empregada. Porém os métodos expostos para alteração morfológica além de complexos são custosos e demandam tempo, ao passo que os componentes fluorados utilizados são de difícil obtenção e muito hostis ao ambiente. Neste trabalho, propõe-se uma metodologia simples e rápida para o tratamento superficial de ligas metálicas (AISI 347). Através de um rápido ataque químico, a rugosidade apropriada é obtida pela criação de superfícies hierárquicas. Para a alteração química da superfície metálica um filme de apenas 100 nm de espessura é depositado por rf-PECVD utilizando-se um gás fluorado menos prejudicial ao meio ambiente e de baixo custo, em alternativa a gases convencionalmente utilizados com o mesmo fim

Materiais e métodos

Para a avaliação da aplicabilidade do gás (1,1,1,2 tetrafluoroetano) como precursor de filmes finos em sistemas de rf-PECVD, assim como a energia de superfície dos filmes produzidos, diferentes valores de pressão (0,05; 0,1 e 0,2 torr), posição do substrato (catodo e anodo), potencial de autopolarização (PA) (150 V a 750V para catodo) e potencia (5 a 60 W para o anodo) foram testados, totalizando 36 condições de operação.

A fim de excluir o efeito da rugosidade e somente avaliar a contribuição da alteração química dos filmes frente a molhabilidade, utilizou-se substratos de silício nas deposições. Todas as amostras foram caracterizadas quanto a composição química (XPS e FTIR) para avaliar o grau de fluoração, e ângulo de contato utilizando-se água e diodometano para determinação de energia de superfície (ES).

Após a avaliação dos filmes, os substratos metálicos foram submetidos a tratamento químico com uma solução de HCl 50% em água destilada, saturada em peróxido de hidrogênio e tetracloreto

de ferro durante 5, 15, 30 e 60 minutos, para promoção da rugosidade. Em seguida, as amostras foram submetidas à deposição do filme fino de carbono fluorado.

Resultados e discussão

Resultados de FTIR e XPS mostraram que os filmes de carbono fluorado, principalmente os produzidos no anodo, possuem um caráter polimérico com alto grau de fluoração (até 73%). O filme possui uma estrutura formada principalmente por grupamentos CF_x (x=1, 2 e 3), apresentando alto índice de ligações cruzadas. Estes grupamentos são responsáveis pela baixa energia de superfície destes tipos de filme.

Já a espectroscopia de raio X de alta resolução do Fe 2p mostraram que houve uma diminuição no pico do ferro elementar ao passo que energias de ligações referentes a estados oxidados do ferro aumentaram, evidenciando a presença de Fe_2O_3 e Fe_3O_4. O tratamento químico possibilitou atingir condições de superhidrofobicidade na superfície metálica, fato este se deve a criação de uma peculiar morfologia a nível micro- nanométrico (figura 1). O aumento da rugosidade tende a diminuir a superfície de contato entre as interfaces solido/líquido, reduzindo assim o potencial das forças eletrostáticas por área.

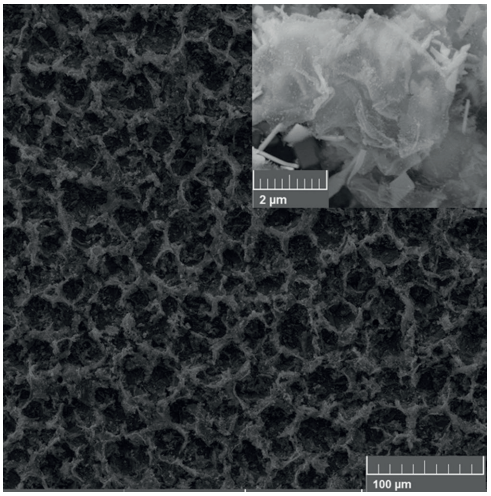


Figura 1 – Micrografias eletrônicas das superfícies metálicas micro-nanoestruturadas após ataque químico.

Os substratos metálicos que somente receberam tratamento superficial via ataque químico, apresentaram valores de AC muito altos (por volta de 143^0 ± 2,3 em média), porém alta adesão interfacial. Já os substratos metálicos que receberam tratamento superficial completo (ataque químico + recobrimento fluorado), mostraram valores de AC com a água em condições de superhidrofobicidade (164° ± 2) e valores de ângulo de inclinação compatíveis com regimes de baixíssima molhabilidade (<3°). A figura 2, juntamente ao efeito autolimpante, mostra um substrato de aço que recebeu o tratamento somente em uma metade da superfície. A metade não tratada permanece imersa enquanto que a metade tratada repele totalmente a massa de água. Mesmo após uma imersão forçada, a superfície recupera-se completamente.

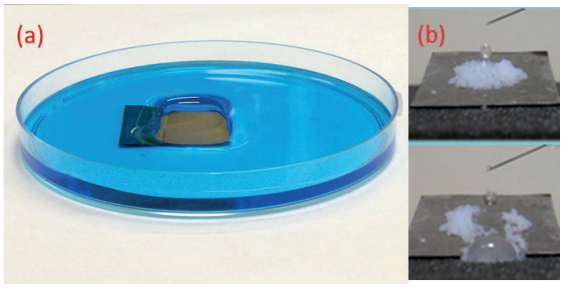


Figura 2 – (a) Superfície metálica superhidrofóbicas semi-imersa em água e (b) efeito autolimpante.

Conclusões

Segundo a literatura, o máximo AC possível em uma superfície lisa é de 120°. Os valores de AC obtido pelo filme garante a contribuição da composição química do recobrimento.

Apesar da rugosidade adquirida pelo tratamento ácido produzir superfícies com altos AC's, os filmes se mostraram primordiais para garantir a baixa adesão superficial necessária a superficies autolimpantes.

O tratamento superficial desenvolvido se mostrou eficiente para produzir superfícies metálicas superhidrofóbicas e de baixa molhabilidade em um tempo total de processo de apenas 6 minutos.

Agradecimentos

Lab. de Química de Interfaces e Sistemas Coloidais, por viabilizar o uso do goniômetro, ao Centro de microscopia , ao Lab. Van de Graaff (PUC/Rio) pela utilização de equipamentos de caracterização química e ao CNPq.

Referências

[1] L. Yin *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 380, pp. 40–46, 2015.

[2] Y. Fan, Y. He, P. Luo, X. Chen, and B. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 368, pp. 435–442, 2016.

[3] H. Li, S. Yu, X. Han, and Y. Zhao, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 503, pp. 43–52, 2016.

Impresso Preliminar

Caracterização de buckypapers e tratamentos de hidrofobicidade

Mathias Gregorio Tarquini[1]*, Rodrigo Vasconcelos[1], Sérgio de Souza Camargo Jr[1]

*mathiasgregorio@poli.ufrj.br, bolsista de IC (graduação) do PIBIC

[1]Laboratório de Recobrimentos Protetores, PEMM-PENt-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

O buckypaper (BP) é um material composto inteiramente por nanotubos de carbono dispostos em uma superfície plana, mantido por forças de Van der Waals entre as interfaces tubo-tubo. O objetivo deste trabalho é produzir BP e investigar suas propriedades de refletância e molhabilidade. Esse estudo busca determinar a eficiência do BP para aplicações específicas como revestimentos super pretos e superfícies hidrofóbicas. Foi observado que as propriedades óticas do BP se mostram altamente competitivas no campo de revestimentos, e tratamentos a plasma podem conferir ao material caráter superhidrofóbico.

Palavras-chave: carbono, buckypaper, nanomateriais.

Introdução

Nanotubos de carbono são nanoestruturas cilíndricas formadas a partir de grafeno. Nanomateriais produzidos a partir destes nanotubos apresentam propriedades interessantes para uso industrial, como alta resistência mecânica, boa condutividade e baixa refletância, além de apresentarem baixo custo de produção quando comparados a materiais mais tradicionais. Certas propriedades especiais também são observadas nestes materiais, como o caráter auto-limpante de superfícies superhidrofóbicas pelo chamado "efeito lótus"[1]. Os nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWNT) possuem um alto rendimento de produção, o que viabiliza seu uso em larga escala. Os processos estudados no presente trabalho visam gerar um material de baixa refletância e molhabilidade mantendo o baixo custo de produção, com objetivo de determinar sua viabilidade para uso industrial.

Materiais e métodos

Os buckypapers foram preparados a partir de nanotubos de carbono com pureza superior a 95% variando entre 5 e 30 μm e dispersão de diâmetros que varia de 10 a 50 nm. As amostras foram confeccionadas a partir de dispersão em solução aquosa de 500mg/L com o auxílio de um agente dispersante, posteriormente energizada por sonicação e filtrada a vácuo. O agente dispersante usado foi Triton X-100, em concentração de 5ml/L de água destilada [2].

Após a etapa de filtragem a amostra foi submetida a um processo cíclico de lavagem e posteriormente aquecida a 100 ºC com o objetivo de remover o surfatante restante.

O processo de sonicação garante dispersão fina e uniforme da solução, permitindo uma filtragem consistente. Para a etapa de filtração a vácuo a membrana de politetrafluoretileno (PTFE) foi utilizada para percolar a solução e assim obter apenas uma folha de nanotubos, ou seja, o buckypaper. Foram produzidos BPs de 50 a 300mg de nanotubos, sob as mesmas condições de operação.

A técnica empregada para a caracterização do BP foi espectroscopia de refletância difusa (DRS) em aparelho XFlash 630M (Bruker). A molhabilidade foi caracterizada pela medição do ângulo de contato por meio de goniômetro utilizando água destilada e óleo mineral em aparelho OCA20 (Dataphysics).

Para se obter um material hidrofóbico, foi feito um tratamento a plasma em BPs de 100mg a partir da técnica de deposição química por vapor assistida por plasma (PECVD), durante os tempos de 1, 3 e 10 minutos.

Resultados e Discussão

Os valores de refletância observados foram de 0,5 a 1,5% para as amostras estudadas ao longo do espectro de luz visível, sendo estes menores que das tintas pretas industriais disponíveis no mercado. Tais valores são consistentes entre amostras de diferentes massas de nanotubos, apresentando variância insignificante entre as amostras de 50mg e 300mg. Estas amostras apresentam caráter

Versão Preliminar

hidrofílico e oleofílico, devido à disposição desorganizada dos finos nanotubos de carbono.

Resultados iniciais da aplicação da técnica PECVD mostram sucesso na produção de material superhidrofóbico, apresentando ângulo de contato superior a 150° sem alterar significativamente a refletância do material. Isso se dá pela alteração na estrutura dos nanotubos, formando uma estrutura rugosa que repele a água. Estes BPs apresentam caráter auto-limpante, altamente desejável para recobrimentos devido à facilidade de aplicação em diferentes ambientes.

Observa-se uma mudança na estrutura dos nanotubos, em especial o aumento do diâmetro dos mesmos. Esta estrutura combina bolsas de ar e nanotubos desordenados em escala nanométrica, resultando numa estrutura hidro-repelente.

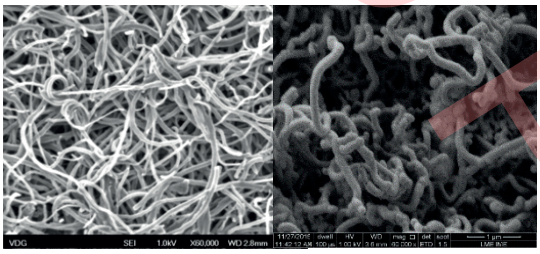


Figura 1 - Buckypaper sem tratamento, à esquerda, e com tratamento de três minutos, à direita. Ampliação de 60000 vezes.

Conclusões

O buckypaper demonstrou propriedades úteis à aplicação industrial. O tratamento a plasma é indicado para obter as características desejadas de hidrofobicidade, mantendo as propriedades óticas desejadas. A massa de nanotubos utilizada não influencia de forma relevante na refletância, permitindo o uso de filmes de diferentes espessuras de acordo com as condições de operação. O caráter auto-limpante dos BPs tratados a plasma faz destes um revestimento de baixa manutenção.

Considerações finais

O trabalho encontra-se em desenvolvimento, e resultados iniciais indicam um cenário promissor para futuros experimentos. Dada continuidade a partir daqui, será estudada a aplicação de novos gases no tratamento a plasma, visando obter uma superfície hidrofílica e oleofóbica.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Novos Materiais (NUMATS) por ceder o espaço e aparelhos. Ao Laboratório de Biopolímeros por ceder aparelhos e suporte de operação. Ao Laboratório de Nanomateriais da UFMG, por fornecer a matéria-prima.

Referências

[1] R.B.Vasconcelos, “Preparação e caracterização de buckypapers de nanotubos de carbono com baixa refletância e baixa molhabilidade”, 2016.

[2] J.A. Rojas, L.A. Ardila, M.F. Diniz, M. Gonçalves, B. Ribeiro, M.C. Rezende, “Optimization of Triton X-100 removal and ultrasound probe parameters in the preparation of multiwalled carbon nanotube buckypaper”, 2019

Versão Preliminar

Compósitos cerâmico-metal amorfos e nanocristalinos depositados por magnetron sputtering

Olavo Teixeira Neto[1]*, Felipe Sampaio Alencastro[1], Isabelle Cornelsen Sampaio Kling[1,2], Rafaela Martins Ribeiro[3], Braulio Soares Archanjo[2], Renata Antoun Simão[1].

*olavo@poli.ufrj.br, bolsista de mestrado da FAPERJ
[1]Laboratório de Engenharia de Superfícies, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ
[2]Divisão de Metrologia de Materiais, Inmetro, Av. Nossa Senhora das Graças 50, 25250-020, Duque de Caxias, RJ
[3]Laboratório de Propriedades Mecânicas, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
As ligas metálicas nano-cristalinas e amorfas destacam-se devido às suas diferentes propriedades quando comparadas às ligas cristalinas, como dureza, condutividade elétrica e refletividade óptica. Neste trabalho, filmes finos metálicos foram depositados pela técnica de Magnetron Sputtering em diferentes substratos. O processo se deu por codeposição com um alvo metálico ligado a uma fonte de corrente contínua (D.C.) e um alvo cerâmico ligado a uma fonte de rádio frequência (R.F.) por plasma de argônio. Variou-se a composição do cerâmico nas ligas aumentando a potência aplicada pela fonte R.F. A partir de análises de microscopia eletrônica de transmissão, foi possível observar a formação de microestrutras contendo nanograos metálicos em uma matriz amorfa. Todas as nanoestruturas são nanométricas e suas dimensões mostraram relação inversa com a concentração do cerâmico na composição da liga.
Palavras-chave: Magnetron Sputtering, Filmes Finos, Ligas amorfas, Nanoestruturas.

Introdução

As ligas metálicas amorfas e nanocristalinas vêm ganhando espaço e atraindo a atenção devido às diferentes propriedades quando comparadas às microcristalinas. Entretanto existem dificuldades em se alcançar as elevadas taxas de resfriamento para atingir estes estados em ligas metálicas utilizando metalurgia convencional.

As técnicas de deposição física de vapor, como o *magnetron sputtering (MS)* apresentam taxas de resfriamento que podem ser suficientes para impedir a cristalização a depender da tendência de formação de fase vítrea (GFA).

Este fato pode ser usado para a formação de estruturas amorfas e nanocristalinas e adequar as propriedades de filmes de ligas metálicas assim produzidos.

Este trabalho investiga a relação entre as propriedades estruturais e a adição de elementos cerâmicos em filmes finos metálicos para a geração de compósitos cerâmico-metálicos amorfos e nanocristalinos depositados por co-sputtering.

Materiais e métodos

Os filmes foram depositados, em um substrato de silício, vidro e aço, com a técnica de *magnetron sputtering.* Foram utilizados dois alvos para a deposição, um alvo metálico de alumínio (Al), ligado a uma fonte de corrente contínua (DC), e um alvo cerâmico de nitreto de silício (Si_3N_4), ligado a uma fonte de rádio frequência (R.F.). As potências empregadas geraram uma taxa de deposição de 0,87 nm/s de Al e 0,68 nm/s de Si e N. O que gerou uma liga com a composição aproximada de 56,25% de Al e 43,75% de Si+N. As deposições foram realizadas na pressão de 5,0 x 10^{-3}mbar em uma atmosfera de argônio durante 1 h.

Para a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) as amostras foram preparadas por feixe de íons focalizados (FIB) no HeliosNanolab 650 enquanto que as análises de MET foram realizadas no microscópio Titan a 300kV, no Inmetro.

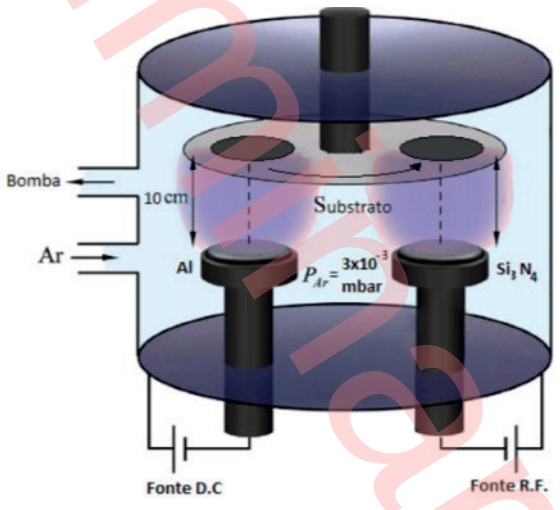


Figura 1 – Esquema do sistema utilizado para a deposição

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Resultados e discussão

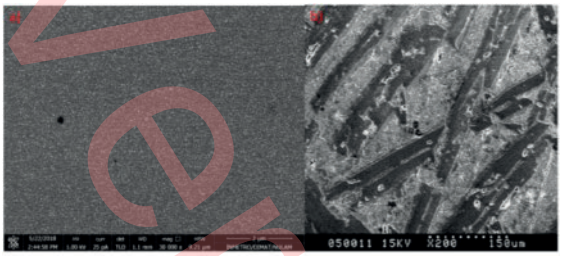


Figura 2 – (a) Filme depositado e (b) liga Al-50Si [1]

A figura 2 mostra que a morfologia da liga depositada é diferente da microestrutura típica de ligas de Al-50Si produzida por métodos convencionais.

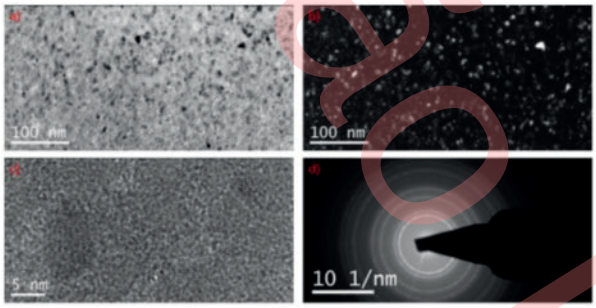


Figura 3 – Imagens de MET da amostra no campo claro(a), campo escuro(b), em alta resolução(c) e difração(d).

A figura 3 apresenta as imagens de MET em campo claro, campo escuro, alta resolução e difração do filme depositado. Pela imagem do campo escuro podemos estimar a fração cristalina de 5,2% com um tamanho médio de cristais de 1,9 nm. Na imagem de alta resolução podemos ver um desses nanocristais com o diâmetro médio de 10,3 nm. Medindo a distância entre os átomos a imagem de alta resolução e a distância entre os halos de difração podemos associar as estruturas cristalinas com o alumínio e o silício. Dessa forma, a estrutura do filme produzido é de uma matriz amorfa de Al-Si-N com nanocristais de Al e Si.

Os vidros metálicos (MGs) podem ser categorizados de diversas formas como pode ser visto na tabela 1[2].

Tabela 1 - Classificação de MGs típicos baseados nos protótipos binários.

Protótipo	Metal de base	Exemplos
LTM + NM	LTM	Ni – P, Pd – Si, Au – Si – Ge,
ETM + LTM	ETM ou LTM	Zr – Cu, Zr – Ni, Ti – Ni,
SM + RE	SM ou RE	Al-La, Ce-Al, Al-La-Ni-Co,
AM + LTM	AM	Mg – Cu, Ca – Mg – Zn,

Sheng et al. [1] propuseram a formação de diferentes poliedros de coordenação (PC), como os da figura 4, sugerindo que os aglomerados de diferentes tipos e tamanhos misturam a liga multicomponente, melhoraram a GFA.

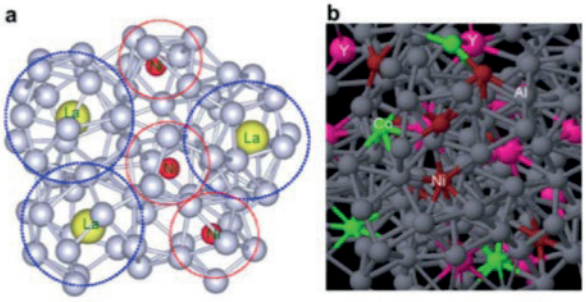


Figura 4 – Exemplos de poliedros de coordenação formados em ligas Al-La-Ni e Al-Ni-Co-Y.[2]

Os filmes produzidos apresentam uma grande fração de fase amorfa em sua composição. Sugere-se que essa característica esteja associada à formação dos diferentes PCs durante a deposição, visto que deposições de alumínio puro e de silício puro geram filmes cristalinos.

Assim temos que, durante a deposição, se o Si ou o Al adsorverem em um sitio já rico em elementos iguais, eles se cristalizaram, se adsorverem em um sítio já cristalino, se depositarão crescendo o cristal, mas se adsorverem em um sítio ainda desordenado e com diferentes elementos, formaram diferentes PCs e crescerão de forma amorfa.

Conclusões

Os filmes obtidos se mostraram um compósito cerâmico-metal de matriz amorfa com nanocristais. Os resultados obtidos mostram a possibilidade de se produzir filmes cerâmico-metal amorfos, por *magnetron sputtering*, mesmo quando os componentes do filme não se enquadram nas composições clássicas de boa GFA se os elementos usados produzirem diferentes PCs.

Agradecimentos

Agradecimentos a FAPERJ pelo apoio.

Referências

[1] H.S. Dai, X.F. Liu. Materials characterization 59 (2008) 1559–1563

[2] Y.Q. Cheng, E. Ma. Progress in Materials Science 56 (2011) 379–473

[3] H. W. Sheng, Y. Q. Cheng, P. L. Lee, S. D. Shastri, E. Ma. Acta Materialia, 56(20), 6264–6272.

Versão Preliminar

ANAIS DA 5ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2019

Materiais Poliméricos

Versão Preliminar

Obtenção da curva de percolação de compósito polimérico condutor a base de TPV

Alessandra de A. P. Gabino[1,2]*, Bluma Gunther Soares[1,2]

*ale.gabino@metalmat.ufrj.br, bolsista de mestrado da CAPES
[1]Laboratório J112, IMA-UFRJ, Centro de Tecnologia, CP 68525, 21941-909, Rio de Janeiro, RJ
[2]PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
Neste trabalho, foi obtida a curva de percolação de um compósito polimérico condutor a base de termoplástico vulcanizado. A matriz do compósito é constituída de polipropileno e borracha nitrílica, e a carga utilizada, nanotubo de carbono. O limiar de percolação encontrado está em torno de 0,5 phr, e o comportamento semi-condutor já pode ser observado em 1 phr. A comparação com dados da literatura mostra que a condutividade obtida com 1 phr, de 0,042 S/m, foi muito superior ao já reportado para o TPV de PP/NBR, pouco acima de 10^{-10} S/m.
Palavras-chave: TPV, nanotubo de carbono, compósito polimérico condutor, curva de percolação

Introdução

Compósitos poliméricos condutores (CPC) combinam propriedades do polímero como flexibilidade, processabilidade e baixa densidade com as propriedades elétricas de uma carga condutora. O limiar de percolação é definido como a concentração de carga na qual ocorre, no compósito, a transição abrupta isolante-condutor. A partir desse ponto, as partículas de carga se encontram muito próximas ou em contato umas com as outras, formando 'caminhos condutores'. De forma a reduzir custos e eventuais problemas que as cargas podem causar no processamento e nas propriedades mecânicas do polímero, é importante a redução do limiar de percolação, e uma das técnicas possíveis para isso é o uso de blendas, nas quais a carga apresenta localização preferencial em uma das fases ou na interface de fases [1].

Os termoplásticos vulcanizados (TPV) são misturas poliméricas nas quais partículas de elastômero vulcanizado estão finamente dispersas em uma matriz termoplástica contínua. Eles apresentam alta quantidade de elastômero (≥ 50%) e combinam a elasticidade da borracha vulcanizada com a processabilidade e possibilidade de reciclagem do termoplástico [2]. Ultimamente, devido aos apelos para proteção ambiental e utilização consciente dos recursos, principalmente os de origem fóssil, os TPVs têm recebido atenção especial [3], principalmente na substituição de artefatos de borracha vulcanizada, que não pode ser reciclada.

O objetivo deste trabalho é obter a curva de percolação de um CPC baseado em TPV de polipropileno (PP) e borracha nitrílica (NBR), carregado com nanotubo de carbono (CNT).

Materiais e métodos

NBR Nitriclean 3335 (33% acrilonitrila; viscosidade de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) = 50), gentilmente doada pela Nitriflex Ind. e Com. S.A.; PP CP 442XP (MFI = 6 g/10 min a 230 °C), fornecido pela Braskem S.A. Agente de cura peróxido de dicumila (DCP) Retilox DPP 99%, produzido pela Petroflex Ind. e Com. S.A.; Auxiliar de processamento para a borracha bis(2-etilhexil) ftalato (DOP), comprado de fornecedores locais; e nanotubo de carbono (CNT) NC7000, produzido pela Nanocyl S.A.

As misturas foram preparadas em um misturador interno HAAKE Rheomix 600. Uma masterbatch (MB) de NBR e 10 phr DOP foi primeiramente preparada a 50 °C, 90 rpm por 10 min. Para a obtenção do compósito condutor, a 190 °C, 90 rpm, MB foi adicionada primeiramente. Após 3 min, adicionou-se o PP, em uma proporção 50:50 NBR/PP; após mais 3 min, 0,5 phr do agente de cura, DCP. A carga condutora foi adicionada nos 4 min finais de mistura, totalizando 13 minutos. As quantidades de CNT adicionados foram 0,2, 0,5 e 1,0 phr. (*phr – Parts per hundred resin)

Discos de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura foram moldados por compressão. O material foi pré-aquecido até 180 °C e prensado nessa temperatura a 7,5 toneladas por 2 min. Foi então resfriado por 2 min, sob a mesma pressão. A condutividade elétrica das amostras foi obtida por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), a uma voltagem de 100 mV, na faixa de 10 mHz a 100 kHz, no sistema de interface dielétrica Solartron 1296, da Metek Scientific Instruments.

Versão Preliminar

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta o Diagrama de Bode, que relaciona a magnitude da impedância com a frequência.

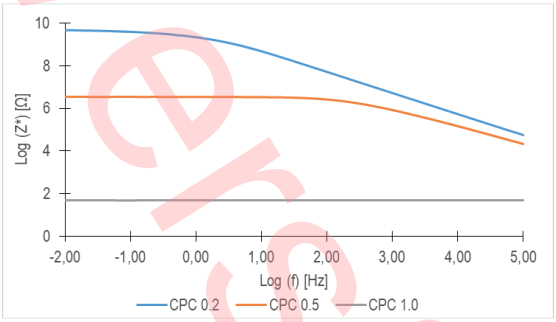


Figura 1 – Diagrama de Bode

A análise de impedância fornece uma resposta que pode ser descrita por um número complexo, de acordo com a Equação 1.

$$Z^* = Z' - jZ'' \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Na qual Z* é a magnitude da impedância; Z' é a impedância real; e Z" é a impedância imaginária, todas em Ω. Em baixa frequência, Z" é nula e a resistência (R) do material é igual a impedância real (Z') [4]. A Equação 2 relaciona resistência e condutividade elétrica.

$$\sigma = \frac{l}{RA} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Na qual σ é a condutividade elétrica, em S/m; R é a resistência, em Ω; A é a área da seção transversal do corpo de prova, em m^2; e l é a espessura do corpo de prova, em m.

A Figura 2 apresenta as condutividades elétricas calculadas a partir da Equação 2, resultando na curva de percolação dos compósitos analisados.

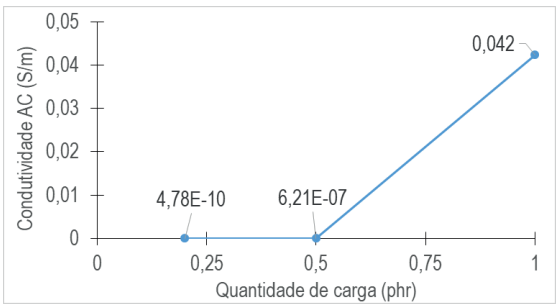


Figura 2 – Curva de percolação

É possível observar a transição brusca do comportamento isolante, em 0,5 phr, para o semi-condutor, em 1 phr, caracterizando o limiar de percolação.

A Tabela 1 apresenta uma comparação da condutividade obtida com 1 phr de carga com dados relatados na literatura para o TPV de PP/NBR. Pode-se observar a superioridade já relatada na literatura do CNT [5], utilizado no CPC e por Zhu et al. (2013), comparado ao negro de fumo (CB), utilizado por Le et al. (2006), com relação a condutividade proporcionada. Por outro lado, a condutividade obtida no CPC está muito acima daquela obtida por Zhu (2013). Como os autores não realizaram vulcanização dinâmica (foram misturadas partículas de látex de NBR vulcanizado por irradiação com raios gama ao PP), é desconhecida a extensão do efeito desse tipo de processamento no limiar de percolação do compósito.

Tabela 1 – Condutividade obtida comparada a resultados da literatura

Amostra	Condutividade (S/m)
CPC	0,04
Le (2006)	$< 10^{-14}$*
Zhu (2013)	$1{,}43 \cdot 10^{-10}$

Le (2006) [6]: TPV 35:65; Carga: Negro de fumo (CB).
**Valor inferido pelo gráfico de percolação, já que 1 phr CB não foi analisado*
Zhu (2013) [7]: TPV 30:70; 1 phr CNT

Conclusões

A curva de percolação do CPC a base de TPV de PP/NBR foi obtida com sucesso. Foi observado que a percolação ocorre em torno de 0,5 phr de CNT e a maior condutividade é atingida em 1 phr (dentre as concentrações avaliadas). Esta condutividade foi muito superior ao que já foi reportado na literatura, podendo fatores como composição e processamento do compósito terem contribuído para a diferença observada.

Agradecimentos

Agradeço a CAPES, pelo apoio financeiro; ao Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano (IMA), pelo apoio tecnológico; e à Nitriflex Ind. e Com. S.A., pela doação de materiais.

Referências

[1] B.G. Soares, J. Mol. Liq. 262 (2018) 8.
[2] J.G. Drobny, Handbook of Thermoplastic Elastomers, Elsevier, San Diego, 2014
[3] L. Ma, R. Bao, Z. Liu, W. Yang, M. Yang. RSC Adv. 6 (2016) 74567
[4] J. A. Marins, B. G. Soares, Synt. Met. 162 (2012) 2087
[5] S. Matchawet, A. Kaesaman, N. Vennemann, C. Kummerlöwe, C. Nakason, Ind. Eng. Chem. Res. 56 (2017) 3629
[6] H.H. Le, M. Tiwari, S. Ilisch, H.-J. Radusch, Plas. Rub. Comp. 35 (2006) 410
[7] Y. Zhu, X. Zhang, Z. Song, G. Qi, X. Wang, B. Li, H. Wang, J. Qiao, J. App. Pol. Sci. 127 (2013) 3885

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Caracterização por ESI(±) FT-ICR MS de frações de petróleo separadas pelo método de "sílica molhada"

Jarlene da Conceição Silva[1]*, Lindamara M. Souza [2], Wanderson Romão[2], Elizabete Fernandes Lucas[1]
**jarlene92@gmail.com, bolsista de doutorado da FAPERJ*

[1]*Laboratório de Aditivos Poliméricos para Produção de Petróleo, PEMM-COPPE-UFRJ, CEP 68505, Rio de Janeiro, RJ*

[2]*Laboratório Petroleônica e Forense, UFES, CEP 29075-073, Vitória, Espirito Santo*

Resumo

As moléculas do petróleo que possuem atividade interfacial têm papel fundamental na estabilização das emulsões água/petróleo. A fim de otimizar o processo de desemulsificação, fez-se necessário compreender a estrutura das moléculas e sua influência na estabilidade dessas emulsões. Neste trabalho, utilizando o método de "sílica molhada", foi realizado o isolamento das moléculas interfacialmente ativas do petróleo, fracionando uma amostra de óleo em duas subfrações: NIA- fração das moléculas não interfacialmente ativas e IA-fração das moléculas interfacialmente ativas. Os resultados da caracterização química por ESI(±) FT-ICR MS mostram semelhanças na composição da fração NIA com a amostra de petróleo e, diferenças dessas com a fração IA, que apresenta uma distribuição mais uniforme das classes determinadas nos dois modos de ionização. A fração IA é enriquecida de compostos nitrogenados básicos da classe N e N2 e compostos oxigenados ácidos da classe O e O2.

Palavras-chave: petróleo, fração polar, ESI FT-ICR MS

Introdução

Uma das problemáticas enfrentadas pela indústria de petróleo é a formação de emulsões estáveis água/petróleo, gerando aumento nos custos da produção devido a problemas associados a corrosão nas linhas e equipamentos, frequência nas paradas de equipamentos para manutenção e necessidade de tratamento de desemulsificação do petróleo[1]. A estabilidade dessas emulsões ocorre pela presença, no petróleo, de moléculas com atividade interfacial, que tendem a se concentrar na interface água-óleo, formando um filme interfacial que estabiliza as gotículas de água na fase contínua oleosa [2,3]. Neste contexto, compreende-se que um melhor conhecimento dessas moléculas é a solução para determinar as melhores maneiras de desenvolver novos métodos e/ou potencializar a eficiência de metodologias já utilizadas na quebra ou na manipulação da estabilidade dessas emulsões dentro de um petróleo em particular, sendo, portanto, de grande interesse para a indústria de petróleo.

Neste trabalho, a técnica de espectrometria de massa de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier com fonte de ionização por *eletrospray* (ESI FTI-CR MS) foi utilizada para o estudo da composição química de frações de moléculas isoladas de uma amostra de petróleo.

Materiais e métodos

A amostra de petróleo foi submetida ao método de "sílica molhada" [4], no qual o óleo é fracionado em duas subfrações, baseado na capacidade de adsorção das moléculas ativas na superfície aquosa suportada em partículas de sílica: (1) fração das moléculas não interfacialmente ativas (NIA) e (2) fração das moléculas interfacialmente ativas (IA). As análises de ESI(±) FT-ICR MS foram realizadas no espectrômetro SOLARIX 9,4T da Bruker Daltonics. Diluições das amostras a 1,5 mg/mL em tolueno/metanol (1/1) foram preparadas: com 0,1% de ácido acético para as análises no modo positivo, ESI(+), e 0,1% de hidróxido de amônio para a análise no modo negativo, ESI(-). Os espectros foram processados no software Compass Data *Analysis*® (*Bruker Daltonics* - Bremen, Alemanha), e tratados no software *Composer Petroleum Analysis*® (*Sierra Analytics*), desenvolvido especialmente para o processamento das análises de petróleo.

Resultados e discussão

Na Figura 1 estão apresentados os perfis dos espectros ESI FT-ICR MS das amostras obtidos

para dois modos de ionização, positivo, ESI(+), e negativo, ESI(-). São observadas diferenças entre os perfis dos espectros da fração IA, da fração NIA e do petróleo. Por ESI(+), a fração IA, a fração NIA e o petróleo apresentaram razão *m/z* centrada em 590 Da, 657 Da e 668 Da, respectivamente. Já por ESI(-), IA, NIA e o petróleo apresentaram valores de *m/z* centrados em 561 Da, 447 Da e 492 Da, respectivamente. Nota-se que a fração IA apresentou menores valores de *m/z* centrada para ESI(+) e maiores valores para ESI(-), quando comparada a fração NIA e ao petróleo. O deslocamento da faixa de massas observado na Figura 1 reflete os valores obtidos.

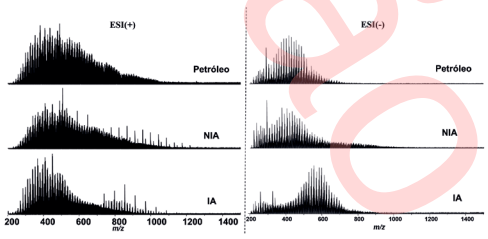


Figura 1. Espectros de ESI(±) FT-ICR MS da amostra de petróleo e das frações NIA e IA.

Os histogramas de abundância relativa das classes dos íons obtidos para as amostras por ESI(+) e ESI(-) estão apresentados na Figura 2.

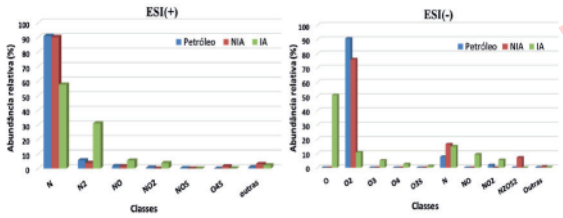


Figura 2. Espectros de ESI(±) FT-ICR MS da amostra de petróleo e das frações NIA e IA.

É possível observar uma distribuição de classes semelhantes para o petróleo e a fração NIA, exibindo como a classe majoritária N, para ESI(+), e O2, para o ESI(-). Além disso, observa-se uma uniformidade de classes por ESI(+), enquanto que por ESI(-) ocorreu a atribuição de classes mais distintas entre as frações e o petróleo. Para a fração IA, por ESI(+), os resultados mostraram um enriquecimento de classes N e N2, enquanto que por ESI(-) notou-se uma variedade de classes de compostos ácidos, com abundância relativa predominante da classe O.

Na Figura 3 estão apresentados os gráficos de DBE (grau de insaturação) *versus* número de carbono para as classes mais abundantes detectadas por ESI(+) e ESI(-) para IA. As classes N e N2 apresentaram uma distribuição de compostos com DBE e número de carbono variando de 3 a 22 e C_{14}-C_{68} e 6 a 27 e C_{17}-C_{71}, respectivamente. Já os compostos das classes O e O2 estão distribuídos em DBE e número de carbono variando de 2 a 15 e C_{16}-C_{56} e 1 a 16 e C_{14}-C_{52}.

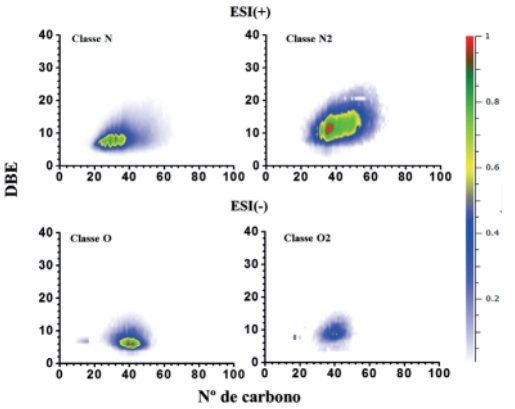


Figura 3. Gráficos de DBE *versus* número de carbono para as classes de ESI(+) N e N2 e ESI(-) O e O2 para a fração IA.

Conclusões

Os resultados revelam que a fração de moléculas mais interfacialmente ativas (IA) apresentam uma composição com ampla distribuição dos nitrogenados básicos N e N2, com compostos de alta massa molar (com até 71 átomos de C) e elevado grau de insaturação (DBE de até 27). Os compostos oxigenados ácidos mais abundantes nesta fração, classes O e O2, apresentaram uma distribuição de compostos relativamente mais estreita, com valores menores de DBE e número de C, indicando menores massa molares e grau de insaturação, quando comparado aos seus compostos básicos mais abundantes.

Agradecimentos

FAPERJ, CNPq.

Referências

[1] A. V. Souza, M. T. Mendes, S. T. Souza, L. C. Palermo, P. F. Oliveira, C. R. Mansur. Ene. & Fuels (2017) 10612-10619.
[2] J. SJöblom, N. Aske, I. Auflem, Ø. BrandaL, T. E. Havre, Ø. Sæther, A. Westvik, E. E. Johnsen, H. Kallevik. Adv. in Coll. and Int. Sci. (2003) 399-473.
[3] P. K. Kilpatrick. Ene. & Fuels. (2012) 4017-4026
[4]J. M. Jarvis, R. P. Rodgers, W. K. Robbins, U.S. Pat. Appli. 14/060,268 (2013).

Versão Preliminar

Estudo Espectroscópico de Amostras de Poli(Fluoreto de Vinilideno) Virgens e Reprocessadas para fins de Reciclagem Primária

Amanda Garcez da Veiga[1,2]*, Frederico Dias[1,2], Maria Luiza M. Rocco[2], Marysilvia Ferreira da Costa[1]

*amandagveiga@metalmat.ufrj.br
[1]Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, CEP 21941-972, Rio de Janeiro, RJ.
[2]Laboratório de Química de Superfícies, IQ-UFRJ, CEP 21941-909, Rio de Janeiro, RJ.

Resumo
Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF – é um dos polímeros de engenharia mais versáteis e estáveis do mercado, devido às suas características físico-químicas e mecânicas. Suas aplicações na exploração e transporte de fluidos de petróleo são amplamente documentadas. Resíduos de processamento de PVDF são tipicamente aterrados e estudos de degradação em condições de aterro ainda não foram reportados. Neste contexto, a minimização do descarte de resíduos de PVDF passa por um processo de reintegração destes resíduos à cadeia produtiva. Para tanto, este estudo se propôs a investigar amostras de PVDF Virgem, Processado e Reprocessados através da Espectroscopia de Fotoelétrons da Região de Raio-X (XPS) com a finalidade de estabelecer parâmetros de comparação que permitam estabelecer uma equivalência estrutural entre estes materiais.
Palavras-chave: PVDF, Espectroscopia de Fotoelétrons, Reciclagem.

Introdução

O descarte de PVDF deve ser tratado com grande atenção. Embora seja considerado inerte, já foram descritos na literatura mecanismos de degradação que preveem a liberação de gás flúor, hidrogênio, fluoreto de hidrogênio e radicais livres fluorados, quando irradiado por fótons e elétrons. [1][2][3]. Existe uma lacuna de conhecimento sobre possíveis outros mecanismos de degradação do PVDF quando submetido às intempéries por longo prazo. Neste contexto, a reciclagem mecânica desponta como uma solução ambientalmente mais segura para o tratamento do PVDF pré-consumo. Entretanto, para que se torne economicamente viável e desperte maior interesse de recicladoras e grupos investidores, o valor agregado do material reciclado deve se equiparar ao do polímero virgem.

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo espectroscópico comparativo entre amostras de PVDF virgem (V), um resíduo do processo primário (A), e de dois derivados de reprocessamento (R1 e R2), moldadas por compressão, visando definir parâmetros capazes de estabelecer equivalência estrutural entre as amostras.

As amostras serão submetidas às análises de XPS, com intuito de realizar uma avaliação adequada da estrutura química destes materiais, de forma a estabelecer justificativas plausíveis a uma investigação comparativa mais aprofundada.

Experimental

As amostras de PVDF foram obtidas junto a uma recicladora localizada na cidade de Friburgo-RJ. Os corpos de prova para as medidas experimentais foram preparados por moldagem e compressão à temperatura constante (210°C).

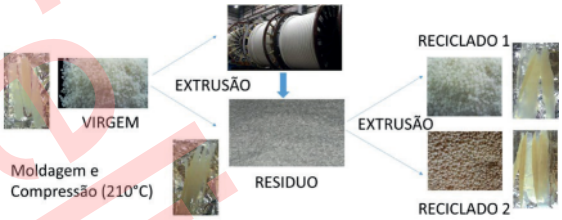


Figura 1 – Diagrama Esquemático das Amostras

Os ensaios de XPS foram realizados no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia de Fotoelétrons na Região de Raio-X do Instituto de Química da UFRJ (LabXPS). Foram analisados os níveis de C1s, O1s, F1s e Cl2p, além da varredura completa.

Figura 2 – Filmes de PVDF para análises de XPS.

Resultados e Discussão

Os espectros de varredura completa permitiram uma análise quantitativa (Tabela 1). Foi constatado,

Versão Preliminar

para todas as amostras, a presença de cloro em quantidades significativas. Sabendo que diferentes *grades* de PVDF para aplicações *offshore* são copolímeros e que apesar da presença do cloro a estequiometria esperada 1:1 para carbono/flúor (C/F) se mantém para todas as amostras processadas sugerimos a hipótese de que as amostras de PVDF analisadas são copolímeros contendo cloro. A amostra Virgem não apresenta a mesma relação C/F o que sugere uma estrutura química distinta das demais.

Tabela 1 – Composição Superficial das Amostras de PVDF (% atômica).

Amostras / Atribuição	V	A	R1	R2
C1s	60,88	47,42	49,14	46,33
F1s	34,98	47,46	45,55	46,02
Cl2p	4,14	5,12	5,31	7,65

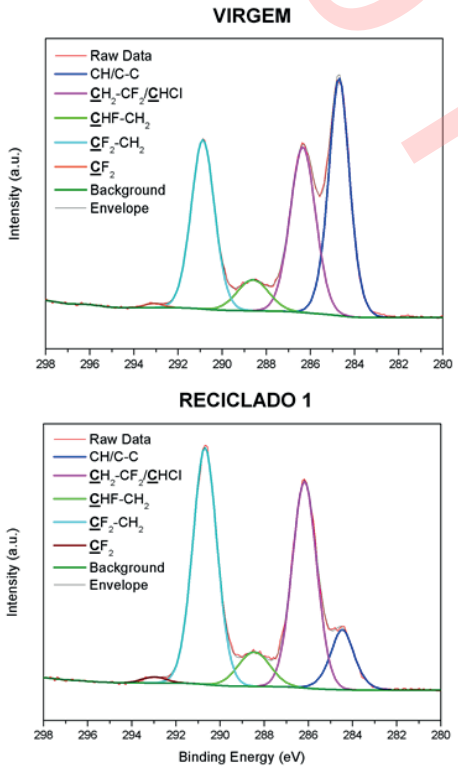


Figura 3 – Espectros de C1s para a amostra Virgem e Reciclado 1 representando as amostras processadas.

Este resultado, associado aos obtidos nos espectros de C1s (Figura 3), indica que os *pellets* Virgens são precursores do PVDF utilizado nas aplicações o*ffshore*, portanto, para atingirem a configuração de trabalho precisam ser extrusados.

Neste contexto, a amostra que representa o material em sua forma de aplicação é a que foi denominada Resíduo. Sob o ponto de vista do ambiente químico do carbono, todas as amostras processadas podem ser consideradas equivalentes.

Os espectros do F1s e Cl2p confirmaram a hipótese de equivalência entre as amostras Resíduo, Reciclado 1 e Reciclado 2.

A diminuição brusca do pico associado a ligação CH nos espectros de C1s das amostras processadas, associado ao desaparecimento de picos nos espectros de F1s e Cl2p das mesmas quando comparadas a amostra Virgem corrobora a mudança estrutural causada pela extrusão primária mas sugere que o reprocessamento não causa alteração química detectável.

É possível afirmar ainda, com base nestes dados, que o comonômero mais provável utilizado na síntese destas amostras de PVDF foi o Clorotrifluoretileno.

Conclusões

A análise de varredura completa dos materiais indicou que o PVDF estudado é um copolímero contendo cloro e que nas extrusões não há perda significativa de C, F e/ou Cl. A partir dos espectros de C1s, pode-se sugerir que a amostra Virgem é um material precursor composto por cadeias menores que se modificam durante o processamento primário. Foi observada ainda uma significativa compatibilidade estrutural entres as amostras Resíduo e as Reciclado 1 e 2. Esta sugestão foi corroborada pelos espectros de F1s e Cl2p.

Estes resultados justificam as análises de FTIR e DRX, além das Análises Térmicas (DSC e TGA) e dos ensaios de Microindentação, em curso, que pretendem considerar as dimensões de propriedades mecânicas e térmicas e assim ampliar o escopo de avaliação de equivalência entre as amostras Resíduo e Reciclados.

Agradecimentos

Ao LabXPS, pelas análises de XPS.
Aos amigos do LPCM e do LaQuiS pelo apoio.
A Capes e CNPq pelo suporte financeiro.

Referências

[1] A.Le Moel, J.P. Duraud, E. Balanzat, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res,18 (1986) 59.
[2] M.D. Duca, C.L. Plosceanu, T. Pop; J.Appl.Polym. Sci. 67 (1998) 2125.
[3] I.V. Voinkova, N.N. Ginchitskii, I.V. Gribov, I.I. Klebanov, V.L. Kuznetsov, N.A. Moskvina, L.A. Pesin, S.E. Evsyukov; Polym Degrad Stab; 89 (2005) 471.

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Gradiente de propriedades mecânicas e de teor de plastificante em amostras de poliamida 11 envelhecidas em água desoxigenada

Antônio Pedro A. da C. P. Gomes[1]*, Marysilvia Ferreira da Costa[1]

*apacpg@gmail.com, bolsista de mestrado do CNPq
[1]Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
Ensaios de microdureza e de termogravimetria (TGA) foram realizados em amostras de poliamida 11 (PA11) virgens, obtidas do campo e envelhecidas artificialmente, para determinar o gradiente de propriedades mecânicas e o teor de plastificante ao longo da espessura. As análises mostraram que o método de envelhecimento e as técnicas de caracterização utilizados se mostraram eficazes para determinar a variação das propriedades mecânicas e composicionais ao longo da espessura desse material.
Palavras-chave: Flexíveis, Poliamida 11, Envelhecimento, Hidrólise.

Introdução

A poliamida 11 (PA11) é um polímero semicristalino plastificado utilizado na em barreiras de pressão de linhas flexíveis, principalmente nas linhas de extração mais antigas. Durante o serviço, a PA11 sofre diversas alterações em sua composição, como a redução de sua massa molecular (devido à hidrólise), a perda de plastificante e o aumento de sua cristalinidade [1]. Essas mudanças levam a alterações nas propriedades do material que podem levar a falhas.

A estimativa do tempo de vida da PA11 é feita através da análise da sua VIC (Viscosidade Inerente Corrigida) [1, 2], correlacionando o valor de viscosidade obtido com a massa molecular média (M_w) de todo o volume do material. Porém, muitos dos resultados obtidos com esta técnica se mostram conservadores demais levando a retirada de linhas que ainda se mostravam aptas para uso.

Neste trabalho são utilizadas as técnicas de microindentação e TGA para analisar a variação das propriedades do material ao longo de sua espessura, com o intuito de avaliar se existe um gradiente de propriedades no material, devido aos diferentes meios em que ele fica exposto durante seu serviço, e possivelmente levar a geração de um modelo menos conservador para a estimativa do tempo de vida da PA11.

Materiais e métodos

Amostras de PA11 foram extraídas de um flexível não utilizado em campo e foram colocadas em um anteparo metálico desenvolvido para expor somente uma de suas faces ao fluido, Figura 1.

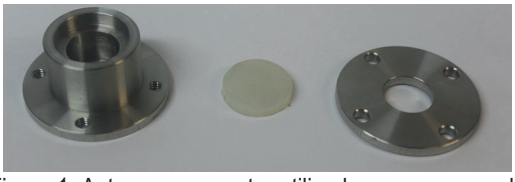


Figura 1: Anteparo e amostra utilizados no processo de envelhecimento

Os anteparos foram então inseridos em uma autoclave, que foi preenchida com água desoxigenada, e aquecido a uma temperatura de 110ºC e pressão de 40bar por 10 dias. Após sua extração, as amostras foram cortadas ao meio com o auxílio de um estilete expondo sua seção transversal, Figura 2.

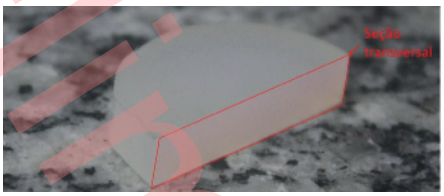


Figura 2: Seção transversal de amostra virgem cortada

Uma metade da amostra foi então embutida a frio e levada a um microidentador, modelo CSM Micro-Indentation Tester, aonde foram realizadas indentações ao longo de sua espessura. Os módulos elásticos foram determinados utilizando o método Oliver-Pharr, equação 1, para determinação do módulo de elasticidade de materiais viscoelásticos [3].

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad \text{equação 1}$$

$E_{eff}, E_i \; e \; E$ – Modulo efetivo, do indentador e do material indentador, respectivamente.

ν e ν_i – Coeficientes de Poisson do material e do indentador.

A metade remanescente da amostra foi então cortada em cinco seções de 1mm de espessura, Figura 3, que foram analisadas pela técnica de TGA, em um equipamento do modelo Tarsus TG 209, para determinar o seu teor de plastificante.

Figura 3: Exemplo de seção transversal analisada, amostra retirada do campo

Resultados e discussão

Os resultados das análises de TGA mostram que, como esperado, o teor de plastificante nas amostras virgens é constante ao longo da espessura do corpo de prova. O corpo de prova retirado do campo apresenta teor de plastificante inferior ao virgem e também permanece constante ao longo de sua espessura. A amostra envelhecida apresentou uma queda gradual no teor de plastificante, com valores próximos da amostra de campo, na face exposta ao líquido (4-5 mm), enquanto que a face oposta (0-1 mm) apresentou teor de plastificante próximo ao da amostra não envelhecida, Tabela 1.

Tabela 1: Teor de plastificante em função da profundidade, sendo 0mm a face não exposta ao fluido e 5mm a superfície exposta

	% Mássica de plastificante		
Seção (mm)	Virgem	Envelhecido	Campo
0-1	12.91	14.65	5.24
1-2	13.71	12.78	5.33
2-3	13.17	10.78	5.57
3-4	13.81	9.97	5.36
4-5	13.32	6.11	5.04

As medidas de Microdureza mostraram que as amostras virgens apresentam um módulo de rigidez (Eit) uniforme ao longo de sua espessura (0,346 ± 0,014 GPa). As amostras obtidas do campo apresentam módulo mais elevado do que as amostras virgens devido ao menor teor de plastificante no material, também foi possível observar que o módulo aumentou gradativamente ao se aproximar da superfície exposta do material, Figura 4.

A amostra envelhecida apresentou um valor de rigidez similar ao da amostra virgem próximo a sua superfície protegida (0,302 ± 0,024 GPa), enquanto que, na superfície exposta, apresentou um valor de rigidez próximo ao da amostra obtida no campo. (0,680 ± 0,066 GPa)

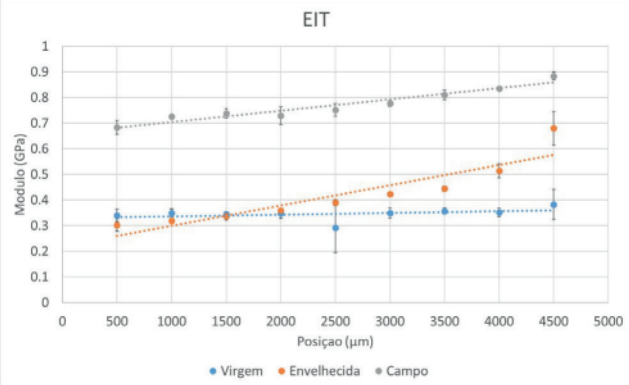


Figura 4: Rigidez x Profundidade ao longo da espessura das amostras, aonde 0 µm é a face protegida e 5000 µm é a face exposta

Conclusões

A técnica de microindentação se mostrou uma ferramenta eficiente para detectar a variação das propriedades mecânicas em amostras de barreira de pressão. Em combinação com o TGA é possível demonstrar a perda de plastificante durante o tempo de serviço e como isso afeta as propriedades mecânicas do material.

Análises de DSC devem ser capazes de determinar o efeito da cristalinidade no aumento da rigidez das amostras.

A célula de envelhecimento projetada se mostrou eficiente para simular os efeitos do envelhecimento do material exposto apenas parcialmente a um meio degradante.

Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq pelo apoio financeiro que possibilitou a realização deste projeto de pesquisa.

Referências

[1] T. Mazan, *et. al.*, Aging of polyamide 11. Part 1: Evaluating degradation by thermal, mechanical, and viscometric analysis, Journal of Applied Polymer Science, 2015

[2] Handbook on Design and operation of flexible pipes, NNTU, 4subsea, SINTEF, 2017

[3] G. L. Oliveira, Quimiomecânica de PVDF: indentação instrumentada e carregamento cíclico. 185 p. – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Caracterização e avaliação de PVDF(s) comerciais por análise dinâmico mecânica (DMA)

Natália R.R. Santos[1]*, Ingrid C. S. Pereira[1], Leilane C. M. Cirilo[1], Rafael L. M. Freitas[1], Celio A. Costa[1]

*rrs.natalia@gmail.com, mestrado do CAPES
[1]Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM), PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ.

Resumo

A análise dinâmico Mecânica (DMA) foi empregada para avaliar o comportamento viscoelástico de dois grades comerciais de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) (plastificante(P) e sem plastificante(SP)) via ensaio de multifrequência, a qual permitiu identificar as principais transições viscoelásticas e a influência da frequência, além de permitir o cálculo da energia de ativação (E_a) referente à transição vítrea. Ademais, obtiveram-se as curvas de ambos os PVDF(s) a longo prazo referente a T_{ref}= 80°C. A partir dos resultados, ambas as amostras demonstraram comportamentos previstos na literatura. Contudo, não apresentaram diferença significativa nas transições, nas E_a(s) e nas curvas mestre ao comparar os grades.

Palavras-chave: *Análise dinâmico mecânica, PVDF, transições.*

Introdução

A análise dinâmico mecânica (DMA) é uma técnica popular e versátil, a qual mensura o comportamento viscoelástico linear dos polímeros, via módulo elástico (E'), módulo de perda (E") e a Tan delta (δ) (E"/E'), o quais permitem a identificação das transições (primárias e secundárias) que ocorrem no material.[1,2] O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero semicristalino e termoplástico com excelentes propriedades mecânicas, térmicas, químicas e elétricas; o que possibilita o seu emprego na indústria de petróleo e gás, principalmente na área de linhas flexíveis (linhas de fluxo e rizers) atuando como barreira de pressão.[3]

Deste modo, o objetivo do presente trabalho foi analisar o comportamento viscoelástico do PVDF, empregando dois diferentes grades de PVDF (plastificante(P) e sem plastificante (SP)) por DMA. Foram obtidas as transições como função da frequência e da temperatura, além de adquirir a energia de ativação (E_a), associada à relaxação β e as curvas mestre de ambos os PVDF(s).

Materiais e métodos

Análise dinâmica mecânica das amostras de PVDF P e PVDF SN foram realizadas em modo de flexão, em amostras retangulares (55 mm x 11 mm x 3 mm), com auxílio do equipamento DMA Netzsch 242 E Artemis, NET. Os ensaios realizados foram registados a 0,5; 1,0; 5,0; 10 e 25, Hz e taxa de aquecimento de 2°C/ min^{-1} na faixa de -100 a 150° C em atmosfera de nitrogênio. A partir dessas análises, foi possível calcular a energia de ativação aparente (Ea, KJ.mol-1) da temperatura de transição vítrea (Tg), através da aplicação da relação de Arrhenius no pico de Tan δ a 1Hz e, com base no princípio de superposição tempo-temperatura (TTS) e na equação WLF, curvas-mestres para ambas amostras foram obtidas para Tref=80°C.

A análise estatística foi realizada através da análise de variância one-way (ANOVA) e teste de Tukey através do Origin© Pro 8.0.

.

Resultados e discussão

Curvas representativas de DMA (Tan δ *versus* Temperatura) para PVDF P e PVDF SP podem ser visualizadas na **Figura 1**. Observa-se que a transição vítrea (relaxamento β) está situada em torno de -39 para ambos os PVDF(s) ($p<0,05$), na frequência de 1Hz [4,6]. Observam-se ainda relaxações situadas nas proximidades de 6,2 ° C e 11,7 ° C para PVDF P e SP, respectivamente. As relaxações em torno de 6,2°C (relaxamento β'),é também conhecida como segunda Tg (Tg') e atribuídas à fase amorfa contida na região interlamelar da fase cristalina. O outro relaxamento,

denominado transição primária (α_c) é relativo à temperatura necessária para a fusão dos cristais, qual observado em 103°C e 101°C para PVDF P e SP, respectivamente [4,5].

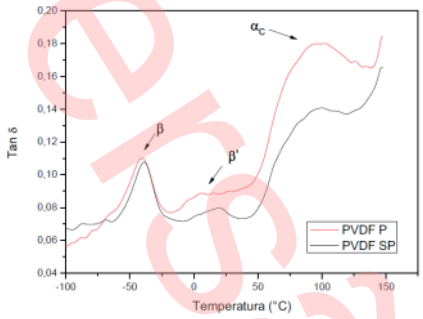


Figura 1 – Gráfico de Tan δ versus Temperatura

No ensaio de multifrequência, observou-se o deslocamento de curvas para mais altas temperaturas à medida que a frequência aplicada aumentou (Figura 2 e 3). Esse fenômeno ocorre, pois o aumento da frequência significa menor tempo hábil para resposta do material, o qual desloca as transições para maiores temperaturas. Além disso, pode-se observar que os valores do módulo de armazenamento (E ') reduzem em frequências mais baixas. Isso significa que, no cenário oposto (para frequências mais altas), o polímero parece mais rígido do que realmente é. [2,6]

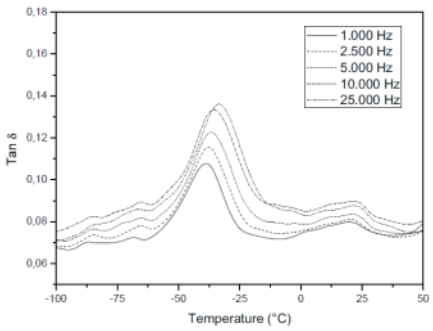


Figura 2 – Influência da variação da frequência na amostra de PVDF SP.

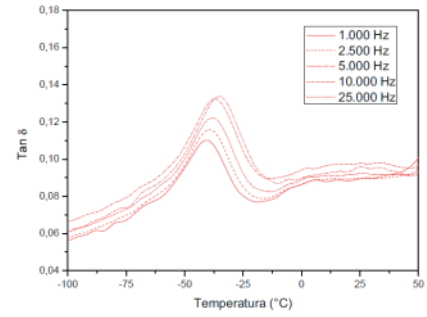


Figura 3 – Influência da variação da frequência na amostra de PVDF P.

Em relação à energia de ativação, a partir da equação de arrhenius obteve-se 282,77 ± 16,48 and 250,60 ± 13,66 kJ.mol^{-1} para PVDF P and SP, respectivamente ($p<0,05$). Os valores obtidos estão em conformidade com aqueles encontrados por Silva et al. (2016).[7]

A **Figura 4** mostra as curvas mestras para ambas as amostras de PVDF à T_{ref}=80°C. Observa-se uma zona de transição entre 10^{15} e 10^{27} Hz, a qual é representada pelo aumento considerável de E' devido ao processo de relaxamento como função do tempo. Uma vez que $p<0,05$ para ambas as amostras, PVDF P e PS possuem o mesmo comportamento em longo prazo.

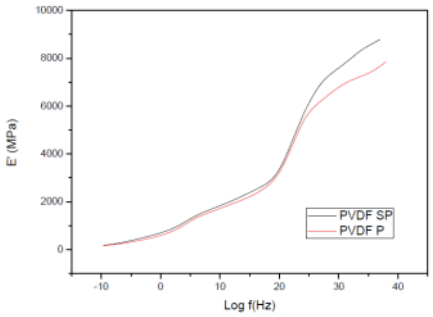


Figura 4 – Curva mestra à Tref=80°C para PVDF P e SP.

Conclusões

Os resultados evidenciaram que os PVDF comerciais apresentaram as relaxações principais (β, β e α) e o valor obtido de energia de ativação estão de acordo com reportado na literatura. O efeito das frequências revelou o deslocamento das transições para altas temperaturas e as curvas mestres foram uma estimativa razoável do comportamento em longo prazo de PVDF (s).

Agradecimentos

A CAPES, CNPQ e aos colegas de laboratório.

Referências

[1] R.P. Chartoff, Menezel, D. Joseph , S.H.Dillman, Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Boston, 2008.

[2] E.F. Lucas, B.G. Soares, E.E.C. Monteiro, Caracterização de Polímeros - Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica., E-papers, Rio de Janeiro, 2001.

[3] L.C.A. Cruz. MSc.Thesis, UFRJ/COPPE, 2013.

[4]D.S. Hashimoto, Thesis, UFRJ/Escola Politécnica, 2013.

[5]B.E. E. Mohajir, N.Heymans, Polymer. 42 (2001)5661.

[6] A.J.J. Silva, C.R. Nascimento, M. F. Costa., J. of Mat. Sci. 9 (2016) 9074.

Versão Preliminar

Monitoramento do Teor de Plastificante em Poliamida 11 via Microfluorescência de Raios X

Danyelle Rodrigues da Costa[1]*, Marysilvia Ferreira da Costa[1], Frode Grytten[2]

*danyellerca@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado da FAPERJ
[1]Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ
[2]Departamento de Materiais e Nanotecnologia, SINTEF Industri, PB 124 Blindern, Oslo NO-0314, Noruega

Resumo
Amostras de poliamida 11 contendo 12% de plastificante foram envelhecidas à 120°C em água com concentrações representativas de ácidos para simular a água produzida a partir da produção de petróleo offshore. As seções transversais das amostras foram analisadas utilizando a técnica de microfluorescência de raios X, aonde o sinal do enxofre presente no plastificante foi utilizado para monitorar seu teor ao longo da espessura.
Palavras-chave: poliamida 11, microfluorescência de raios X, plastificante, envelhecimento.

Introdução

A Poliamida 11 (PA-11) é um polímero termoplástico semicristalino comumente utilizado na camada responsável pela barreira de pressão de dutos flexíveis cuja principal função é garantir a contenção de fluidos e gases no interior do duto. A PA-11 está sujeita a degradação devido à ação do tempo, temperatura e do contato direto com o fluido. O processo de envelhecimento é caracterizado por mudanças nas propriedades mecânicas dos polímeros e pode causar fragilização e fissura da barreira de pressão. A perda de plastificante é um dos fenômenos que ocorrem durante o envelhecimento da PA-11 e podem levar à sua fragilização [1]. Investigações sobre o teor de plastificante de amostras envelhecidas em laboratório podem servir de base para o entendimento de como a perda do plastificante afeta as propriedades do material. A microfluorescência de raios X é uma técnica promissora para avaliar a perda de plastificante. Por meio desta técnica é possível mapear o enxofre, presente no plastificante, em toda a espessura da amostra. Uma abordagem similar foi utilizada com sucesso por outros autores [2].

Materiais e métodos

Amostras de PA-11 com 12% de plastificante foram obtidas de um duto extrudado não utilizado e cunhadas na espessura total da camada. O material foi envelhecido em autoclaves à 120°C em água com concentrações representativas de ácidos para simular a água produzida a partir da produção de petróleo offshore. A recuperação dos corpos de prova foi realizada em três diferentes períodos. Um corte na seção transversal de cada amostra foi realizado com o intuito de analisar a variação do teor de plastificante ao longo da espessura do material.

Os dados da microfluorescência de raios X (μ-XRF) foram coletados utilizando o equipamento Bruker M4 Tornado μ-XRF equipado com uma fonte de raios X de Mo e detectores dual XFlash. O sinal de fluorescência de raios-X para o enxofre foi usado para identificar o teor do plastificante. A quantificação foi realizada utilizando como referência o material não envelhecido com teor de plastificante conhecido.

Resultados e discussão

A microfluorescência de raios X rastreou a seção transversal das amostras em três direções, como exemplificado na Figura 1, para verificar mudanças no teor de plastificante através da espessura do corpo de prova. As composições foram calculadas considerando a amostra de referência com 12% de plastificante

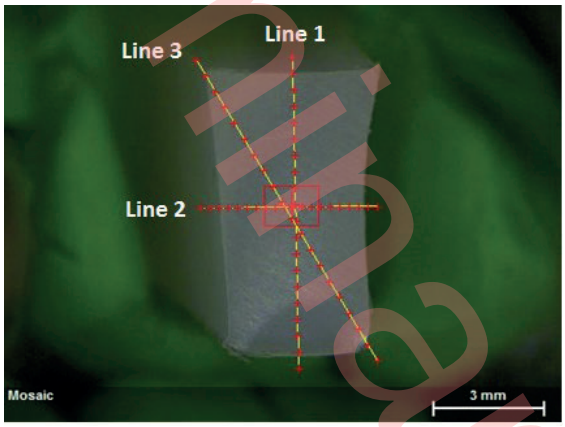


Figura 1 – Direções analisadas na seção transversal da amostra por μ-XRF.

Versão Preliminar

A Figura 2 mostra a distribuição de plastificante ao longo das linhas analisadas na amostra com o menor tempo de envelhecimento. Efeitos de artefatos nas bordas da amostra foram observados e excluídos da avaliação e do cálculo da média. Pode ser notado que não houve gradiente do teor de plastificante pela extensão da espessura da amostra.

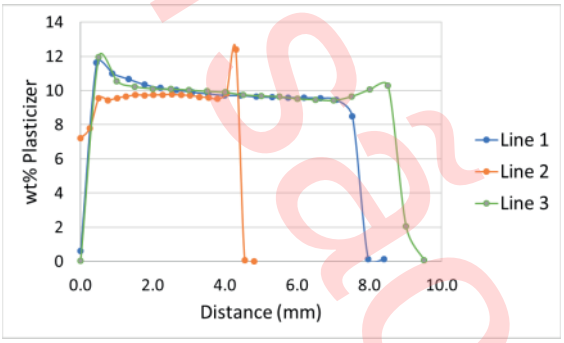


Figura 2: Distribuição de plastificante ao longo das linhas analisadas na seção transversal da amostra.

As demais amostras envelhecidas apresentaram o mesmo comportamento, porém com diferentes teores de plastificante. A Tabela 1 apresenta a média do teor de plastificante calculada em função do tempo de envelhecimento. Nota-se o decaimento do teor de plastificante com o avanço do envelhecimento.

Tabela 1: Média do teor de plastificante obtido por μ-XRF em função do tempo de envelhecimento em ordem crescente de A para C.

Tempo de envelhecimento	Teor de plastificante [wt%]	Desvio padrão
A	9,8	0,3
B	7,1	0,3
C	3,4	0,2

Conclusões

A técnica de microfluorescência de raios X mostrou-se eficaz em monitorar o teor de plastificante ao longo da espessura das amostras. O envelhecimento favorece a perda de plastificante da PA-11. Todavia, a distribuição de plastificante na seção transversal do material permaneceu constante.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ e à Shell pelo auxílio à pesquisa e ao SINTEF e ao LPCM pelo apoio.

Referências

[1] API17TR2, The Ageing of PA-11 in Flexible Pipes, 2003

[2] E. Domingos, T.M.C. Pereira, P.R. Filgueiras, M.I.M.S. Bueno, E.V.R. de Castro, R.C.L. Guimarães, G.L. de Sena, W.F.C. Rocha, W. Romão, X-Ray Spectrom.42 (2013) 79.

Versão Preliminar

Versão Preliminar

Desenvolvimento de um sistema de Fiação por Sopro em Solução para produção de embalagens ativas para a Indústria de Alimentos

Aline Luiza Machado Carlos[1]*, Marcos Lopes Dias[2], Rossana Mara da Silva Moreira Thiré[1]

*alineluiza@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado da CAPES
[1]Laboratório de Biopolímeros e Bioengenharia, PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ
[2]Insitituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, IMA-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
A fome ainda é um dos principais desafios no desenvolvimento da nossa sociedade. Apesar disto, grande parte de alimentos produzidos é desperdiçada, sendo o acondicionamento em embalagens inadequadas à demanda do produto um dos principais motivos. Embalagens tecnológicas vêm sendo estudadas para atender a esta problemática. Embalagens ativas são embalagens tecnológicas que interagem diretamente com o alimento e/ou meio externo para protegê-lo de agentes que venham causar sua deterioração, por meio da utilização de substâncias ativas. Fiação por Sopro em Solução é uma tecnologia inovadora para a produção de fibras passíveis de carrear princípios ativos. No presente trabalho, um sistema de Fiação por Sopro em Solução foi desenvolvido e estudado como potencial processamento para obtenção de embalagens com nanofibras carreadas agentes ativos.
Palavras-chave: *Solution Blow Spinning* (SBS), Embalagens Ativas, Técnicas de recobrimento.

Introdução

A fome é um dos principais desafios no desenvolvimento da nossa sociedade. A cada ano, cerca de 1,3 bilhão de tonelada de alimento próprio para consumo humano é desperdiçada em todo o mundo, equivalendo a 1/3 de toda comida produzida. Grande parte dessa perda ocorre durante os processos de embalagem, transporte e estocagem [1]. Visando o aumento na segurança e qualidade e redução da perda dos produtos acondicionados, nos últimos anos, o foco da indústria de embalagens para alimentos tem se voltado para tecnologias inovadoras, como o desenvolvimento de embalagens ativas, que interagem diretamente com o alimento e/ou meio externo para protegê-lo de agentes que venham causar sua deterioração (umidade, agentes oxidantes, agentes microbianos, etc.), removendo ou adicionando características que aumentem o tempo de vida útil deste por meio da inserção de princípios ativos [2]. No contexto desta tecnologia, diversos princípios ativos vêm sendo incorporados em embalagens tradicionais, visando a preservação dos alimentos. A incorporação destes princípios ativos pode ser realizada por diversas tecnologias que incluem, em sua maioria, técnicas de recobrimento, como por exemplo o recobrimento com micro e nanofibras carreadas. Fiação por Sopro em Solução (*Solution Blow Spinning* - SBS) é uma técnica de alto desempenho desenvolvida recentemente para produção de fibras e nanofibras, que consiste da fiação de uma solução polimérica por meio do uso de forças aerodinâmicas geradas pela pressão de um gás ou ar [3,4]. O presente trabalho propõe o desenvolvimento de um sistema de Fiação por Sopro em Solução carreadas com princípios ativos para aplicação na indústria de embalagens ade alimentos.

Materiais e métodos

Um sistema de Fiação por Sopro de Solução foi desenvolvido para testes preliminares a fim de se avaliar a eficiência deste na formação de fibras para utilização para imobilização de enzimas.
Os testes de fiação foram realizados utilizando os parâmetros e materiais descritos na Tabela 1.
Após obtenção das fibras, as amostras coletadas foram avaliadas quanto a morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e seus diâmetros foram medidos.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados para os testes de obtenção de fibras via SBS

Material	PLA	PHBV	ECOVIO
Solvente	Clorofórmio		
Vazão de injeção (ml/h)	7,5		
Concentração da solução (%)	10		
Pressão do ar (psi)	24 30 42		
Distância de trabalho (cm)	20 40		

Resultados e discussão

As micrografias de MEV das fibras obtidas no processo estão apresentadas nas Figuras 1 e 2 abaixo.

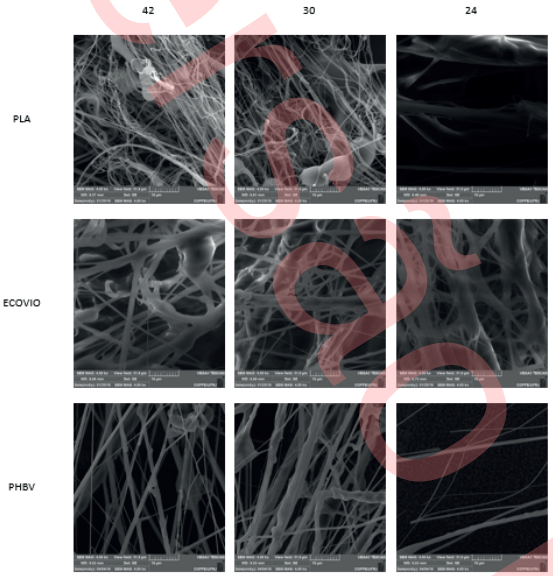


Figura 1 – Micrografias de MEV das amostras testadas em diferentes pressões do ar (psi), com distância de trabalho de 20 cm.

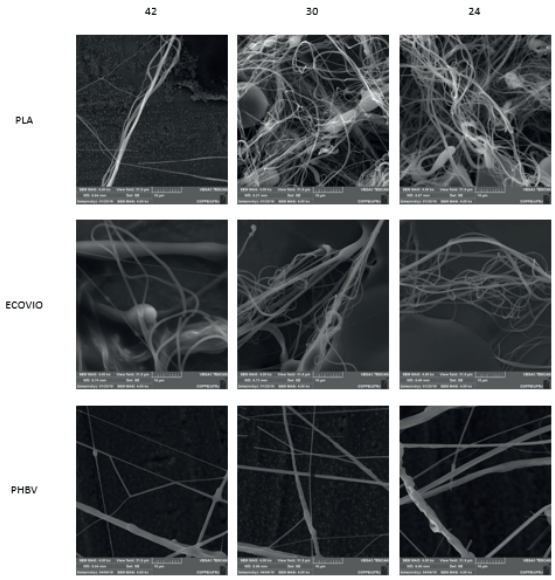


Figura 2 – Micrografias de MEV das amostras testadas em diferentes pressões do ar (psi), com distância de trabalho de 40 cm.

As Figuras 3 e 4 a seguir apresentam os valores de distribuição de tamanho dos diâmetros das fibras obtidas com diferentes distâncias de trabalho e diferentes pressões de ar testadas.

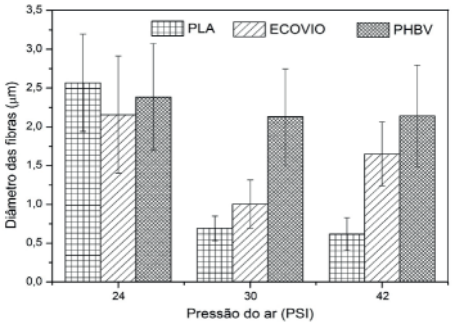


Figura 3 – Distribuição do tamanho das fibras obtidas com diferentes pressões de ar e distância de trabalho de 20 cm.

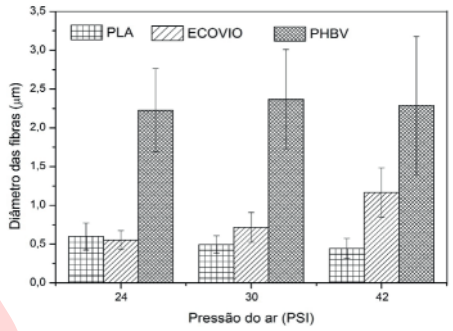


Figura 4 – Distribuição do tamanho das fibras obtidas com diferentes pressões de ar e distância de trabalho de 20 cm.

Conclusões

Os resultados apresentados mostraram que o sistema desenvolvido foi eficiente na produção de fibras em escala submicrométricas para todos os polímeros testados. A distância de trabalho e a pressão do ar não afetaram o diâmetro das fibras de PHBV. Em distâncias maiores de trabalho foram obtidas fibras de PLA e ECOVIO com menores diâmetros possivelmente devido ao maior tempo percorrido para ocorrer estiramento. As pressões de ar testadas não afetaram significativamente os diâmetros das fibras. As fibras de PHBV apresentaram morfologia mais uniforme.

Agradecimentos

Os autores agradecem às instituições de fomento Capes, CNPq e FAPERJ pelo apoio dado à pesquisa.

Referências

[1] M. Bagherzadeh, M. Inamura, H. Jeong, Food, Agriculture and Fisheries Papers. 71, (2018), 29.
[2] M. Vanderroost, P. Ragaert, F. Devlieghere, Trends in Food Science and Technology. 39, (2014), 47.
[3] D. E, Wong, S. M. Andler, C. Lincoln, J. N. Talbert, Journal of Coatings Technology and Research. 14 (2017) 489.
[4] E.S. Medeiros, L. H. C, Matoso, Journal of Applied Polymer Science. 113 (2009) 2322.

Versão Preliminar

Uso da termografia por infravermelho para estudo qualitativo da perda de calor em peças fabricadas por Impressão 3D *In Situ*

Marceli do N. Conceição[1]*, Roberto C.C. Ribeiro[2], Rossana M.S.M. Thiré[1]

marceli@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado do CNPq
[1]Laboratório de Biopolímeros e Bioengenharia, Biopoli, Bloco F, Av. Horácio Macedo, 2030, Rio de Janeiro - RJ, 21941-598
[2]Centro de Tecnologia Mineral, CETEM, Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, Rio de Janeiro - RJ, 21941-908

Resumo
A Impressão 3D, ou Deposição de Material Fundido (FDM), vem sendo cada vez mais utilizada devido ao baixo custo e variedade de peças que podem ser construídas. Contudo, há necessidade de estudos para o aperfeiçoamento da técnica de forma a abranger mais polímeros que tenham a capacidade de serem depositados na base de impressão. Desta forma, este trabalho teve como objetivo o estudo do resfriamento de peças fabricadas por FDM por meio de imagens termográficas com o auxílio de câmera *Flir* durante a fabricação das peças tendo em vista a necessidade de estudo do resfriamento do polímero. Foi concluído que o resfriamento é mais acelerado nas primeiras camadas incorrendo na dificuldade de deposição da massa fundida pois não há energia para o alívio de tensão.
Palavras-chave: FDM, termografia, resfriamento.

Introdução

Considerada uma tecnologia disruptiva a Manufatura Aditiva (MA) indica novos modelos de fabricação, porém apresenta necessidade de aperfeiçoamento. Dentre os modelos de fabricação na MA a Deposição de Material Fundido (FDM) é a mais empregada. Apesar disso, apresenta deficiências como a tensão residual devido ao rápido resfriamento da massa fundida pois não oferece condições de tempo e temperatura para que as moléculas alcancem uma conformação de menor energia [1]. Com isso, o produto final quando submetido a uma fonte de energia, como calor, ocorre o efeito de empenamento ou mudança de dimensão. Outro fator limitante da técnica vem sendo a baixa variedade de polímeros que podem ser utilizados tendo em vista que predominantemente o Poliácido Lático (PLA) e o terpolímero de Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS) são usados [2]. Poucos polímeros conseguem ser extrudados e depositados na base da plataforma para a construção da peça o que indica a necessidade de melhor compreender o comportamento dos polímeros ao serem depositados na base de impressão. A medição da temperatura, porém durante o processo de fabricação, *in situ*, apresenta muita dificuldade e ainda não foi bem explorados [3]. Assim sendo, este trabalho teve como principal objetivo estudar o resfriamento do polímero fundido imediatamente após a passagem do bico de extrusão próximos a base de impressão e no topo da peça e do PLA puro e com 20% em peso de partícula inorgânica. Para isso, durante o processo de fabricação foram realizadas filmagem pela câmera termográfica *Flir* pelo sistema de captura de *frames* que posteriormente foram tratados no *Matlab*.

Materiais e métodos

Na análise termográfica foi utilizada a câmera termográfica FLIR com o software FLIR researchIR Max – connected (A 320x240 ADBits:16) onde foram feitas filmagem pelo sistema de captura de fotos, ou frames, tendo como o limite o tamanho do arquivo que o *Matlab* podia suportar. O polímero utilizado foi o Poliácido Láctico (PLA) puro da *Ingeo* 2003D. Em seguida, foi comparada a perda de calor de uma amostra com o mesmo PLA puro com uma amostra de PLA com 20% em peso de partícula inorgânica carbonatada. Os dados foram ainda tratados no *Matlab*. As impressões ocorreram em uma impressora do tipo Deposição por Extrusão (FDM) da marca *3D Cloner ST* fatiados pelo *Slic3r Prusa* dentro do *Repetier-Host* com 0,3 mm de camada, 100% de preenchimento, 90° de deposição do filamento e velocidade de 40mm/s.

Resultados e discussão

De forma qualitativa as imagens termográficas da Figura 1 permitem visualizar que a perda de calor no topo da peça, logo imediato à passagem do bico, ocorreu de forma mais lenta quando comparado com a perda de calor na base. Como indica a imagem que pela escala correlaciona a temperatura com a cor, a menor temperatura na base no início da deposição do bico estaria na ordem de 50°C enquanto que no topo esta temperatura estaria na ordem de 70°C. Ainda na Figura 1, se observa uma peça construída, no sentido da indicação da seta, que apresenta muita

Versão Preliminar

irregularidade na base em relação do topo. Como indica as imagens termográficas à perda de calor sendo mais abrupta na base não fornece condições ideais de temperatura e tempo para que o polímero seja solidificado o que causa irregularidade nas camadas da base. Isso justifica a construção de peças com base aquecida que estaria buscando contornar esse problema fornecendo ao polímero mais calor. Tal efeito ocorre devido a troca de calor por condução com a base. Apesar disso, após a deposição das seguintes camadas a massa depositada fornece calor para a camada anterior, podendo indicar uma melhor condição de impressão somente iniciar com a base aquecida para que não haja o amolecimento das primeiras camadas e consequente deformação devido ao peso da massa depositada. A medida de temperatura da massa fundida logo após a saída do bico de extrusão indica que o polímero estaria com temperatura muito abaixo, na ordem de 120°C, daquela configurada no programaa, 220°C. Essa perda seria de mais de 100°C em 3s estando isso em concordância com trabalhos anteriores [3].

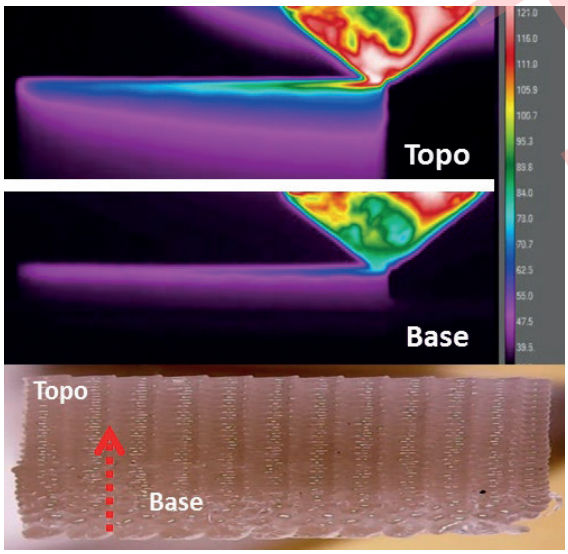


Figura 1 – Diferença da perda de calor da base e topo

Em uma outra pespectiva a Figura 2 indica a deposição no topo de duas peças com polímero puro, PLA, e outro com PLA e 20% em peso de partícula inorgânica. Os dados foram tratados pelo programa *Matlab* que considerou a linha de pexels por onde o bico depositou o último filamento gerando duas curvas de resfriamento. A linha em vermelho, PLA_20%, indica que a perda de calor foi mais acentuada em relação ao polímero puro. Somado a isso, com a inserção das partículas inorgânicas há mudança na capacidade calorífica do polímero sendo nescessário mais calor ou tempo para que o polímero alcance a temperatura de interesse, sendo coerente o comportamento das curvas.

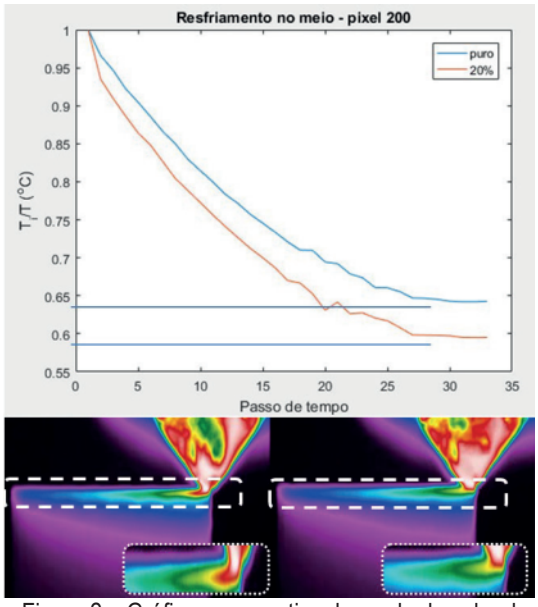


Figura 2 – Gráfico comparativo da perda de calor de peças com PLA e PLA_20%.

Conclusões

Tal problemática deve ser ainda melhor estudada, pois justamente impede que muitos polímeros sejam aplicados na impressão 3D. Como apresentam dificuldades de serem depositados, principalmente na base, atualmente dois polímeros são mais abundantemente aplicados na FDM, PLA e ABS. Assim sendo, o aperfeiçoamento das condições de resfriamento para a solidificação é uma questão importante para que mais polímeros possam ser aplicados na FDM. Além do entendimento do resfriamento da deposição das primeiras camadas a tensão residual, devido ao resfriamento abrupto, interfere na qualidade da peça final tanto na diminuição das propriedades mecânicas quanto no dimensionamento da peça.

Agradecimentos

Agradecimentos à agência de fomento CNPq e ao Laboratório de Transmissão e Tecnologia do Calor pela parceria.

Referências

[1] S. Economidou;D. Karalekas, “Optical sensor-based measurements of thermal expansion coefficient in additive manufacturing,” *Polym. Test.*, vol. 51, 2016.

[2] J. Torres, J. Cotelo, J. Karl, and A. P. Gordon, “Mechanical property optimization of FDM PLA in shear with multiple objectives,” *Miner. Met. Mater. Soc. Mech.*, vol. 67, no. 5, pp. 1183–1193, 2015.

[3] X. Zhou and S.-J. Hsieh, “Thermal analysis of fused deposition modeling process using infrared thermography imaging and finite element modeling,” *Spie Digit. Libr.*, vol. 1021409, no. May 2017.

Proposta de metodologia para utilização de PVDF como filamento de impressão 3D FDM

Ivan de Sousa dos Santos Silveira*, Marysilvia Ferreira da Costa[1], Rossana Mara da Silva Moreira Thiré[2]

*ivannavi@poli.ufrj.br, aluno de projeto de graduação do Departamento de Engenharia de Materiais – Escola Politécnica – UFRJ
[1]Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 21941-972, Rio de Janeiro, RJ
[2]Laboratório de Biopolímeros e Bioengenharia, DMM/PEMM-EP/COPPE-UFRJ, CP 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
Neste trabalho é discutida e testada a utilização de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) como matéria-prima para produção de filamento de impressão 3D via FDM (Fused Deposition Modeling). A viabilidade foi verificada através da avaliação das propriedades mecânicas (tração uniaxial) dos impressos em relação à impressos em PLA (poliácido láctico), polímero vastamente utilizado em impressão 3D. A extrusão dos pellets de PVDF produziu um filamento de diâmetro próximo de 1,64 mm que, após a impressão 3D, deu origem aos corpos de prova de tração. Esses foram ensaiados, alcançando até 18 Mpa de Tensão última à 14,7% de deformação.
Palavras-chave: PVDF, PLA, Impressão 3D, FDM, Ensaio de Tração Uniaxial.

Introdução

O PVDF é um polímero de engenharia bastante utilizado na indústria de óleo e gás como barreira de pressão em dutos flexíveis de transporte de petróleo [1].

O seu processamento gera grandes quantidades de rebarbas, compostas principalmente por sobras de material extrudado. As rebarbas não podem ser diretamente reprocessadas, pois isso reduziria a segurança do produto final. Além disso, o custo de reciclagem de polímeros de engenharia é elevado (alta relação custo/densidade) [2].

Nesse contexto torna-se atrativo o beneficiamento desse resíduo de forma sustentável para que ele reingresse na indústria como matéria prima.

A manufatura aditiva FDM possui destaque e importância no cenário atual e grande praticidade e versatilidade. O PLA é largamente utilizado, possui boas propriedades de pré e pós processamento e baixo custo; características que o tornam referência no ambiente da impressão 3D [3].

Nesse trabalho, é proposta uma metodologia para verificar a utilização do PVDF como matéria prima para a impressão 3D de peças de engenharia projetadas para solicitações mecânicas.

Materiais e métodos

Fabricação do filamento Pellets virgens de PVDF (*grade* linha flexível) foram cedidos pela empresa Flextel Indústria e Comércio Ltda. Eles foram secos em estufa por 2h à 90°C e levados à extrusora de bancada AX 16:26 (filamento) da AX Plásticos para fabricação do filamento de espessura 1,75 mm. Os parâmetros de extrusão utilizados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros da Extrusão.

Rotações do Fuso e do Puxador	20 RPM – 33,5 Hz
Diâmetro da Matriz	1,75 mm
Zonas de Aquecimento	230°C – 235°C – 237°C
Temperatura do Banho	25°C à 35°C

Após o processamento os filamentos foram armazenados em dessecador Arsec DCV040 até a utilização.

Modelagem dos Corpos de Prova (CPs): Para o ensaio de tração foi modelada, via CAD, a geometria 1BA da norma ISO 527:2. O modelo foi feito no software FreeCAD e exportado no formato .STL.

Processo de Impressão: O modelo .STL foi processado pelo fatiador Slic3r, segundo os parâmetro da tabela 2 (a seguir), gerando arquivos .GCODE para cada condição. Tais arquivos foram carregados para impressão 3D FDM na Raise 3D modelo N2 com o uso de leito aquecido e adesivo à base de PVP para melhor adesão da primeira camada. Foi utilizado preenchimento de 100% nas peças. Testes preliminares foram feitos para descobrir as melhores condições de impressão. Os parâmetros de impressão e as condições encontradas são apresentadas na Tabela 2.

Ensaio de Tração Uniaxial: Ensaios de Tração uniaxial foram realizados para comparar o comportamento mecânico de tração para os corpos produzidos em função das condições de impressão. Os corpos de prova de PLA, submetidos às mesmas condições, exercem papel de controle (referência).

Versão Preliminar

Foi utilizada uma máquina eletromecânica Instron 5567 com uma célula de carga de 5 kN. A deformação foi medida via Correlação Digital de Imagem (DIC, em inglês) com auxílio do software eCorr. Pela norma (ISO 527:2), a velocidade do travessão foi de 1 mm/min. A temperatura do ensaio foi 23°C.

Tabela 2 – Parâmetros e Condições de Impressão.

Parâmetro / Condição	PVDF	PLA
Diâmetro Médio do Filamento	1,64 mm	1,75 mm
Espessura de Parede	0,4	0,4
Fator de Extrusão	1	1
Temperaturas do Bico e da Mesa de Impressão	265°C – 80°C	215°C – 60°C
Velocidades de Impressão	25 mm/s	40 mm/s
Padrão, porcentagem e ângulos de preenchimento	Rectilinear 0°/90° ou +45°/-45°	Rectilinear 0°/90° ou +45°/-45°
Altura da 1ª camada / Subsequentes	0,10 mm / 0,10 mm	0,10 mm / 0,10 mm

Resultados e discussão

Os resultados de ensaio de tração uniaxial (Figura 1) indicam que os CPs impressos à +45°/-45° possuem maiores valores de tensão para mesmos valores de deformação de CPs impressos à 0°/90°. Além disso, os CPs impressos em PVDF resistem a menores valores de tensão. Contudo, suportam maior alongamento.

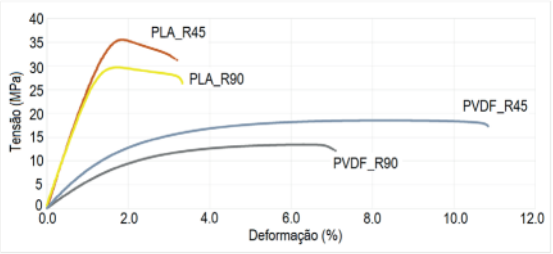


Figura 1 – Resultados dos Ensaios de tração uniaxial.

As macrografias da região da fratura (Figuras 2 e 3) evidenciam os diferentes comportamentos mecânicos indicados pelo gráfico tensão-deformação: uma maior plasticidade do PVDF (a trinca não propaga em um só plano, há grandes indícios de deformação plástica) e um caráter mais frágil na trinca do PLA (trinca em um plano, com praticamente nenhuma região de plasticidade).

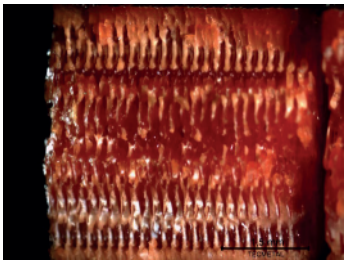


Figura 2 – Fractografria da região de falha de um CP de PLA impresso à 0°/90°.

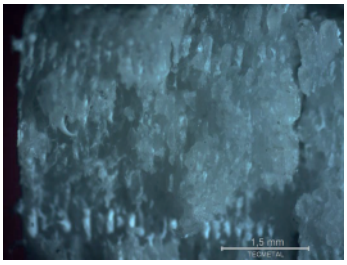


Figura 3 – Fractografria da região de falha de um CP de PVDF impresso à 0°/90°.

Conclusões

Verifica-se que, dados parâmetros favoráveis, a utilização do PVDF como matéria prima para filamentos de impressão 3D FDM é viável. Seu comportamento mecânico destoa daquele de um dos principais polímeros utilizados na impressão 3D: o PLA. O PVDF impresso apresenta grande elongação relativa e menor limite de escoamento quando comparado aos mesmos resultados do PLA.

Paralelamente observa-se que valores maiores de tensão são alcançados em impressos com ambos materiais quando o ângulo de preenchimento é +45°/-45° quando comparados à impressão à 0°/90°.

Referências

[1] Solef® PVDF. High-performance semi-crystalline fluoropolymers. Disponível em: http://bit.ly/2wuJdv0. Acesso em 07/05/2019.

[2] NATARELLI, C. V. L. Reinserção de PVDF Proveniente de Reciclagem Primária na Indústria. p.11. Disponível em http://bit.ly/2eqBh5y. Acesso em 10/05/2019.

[3] LOURAL, C. Um panorama de novas tecnologias e seus impactos na indústria. p.18. Campinas: Unicamp/IE/NEIT, 2014. Mimeo. Disponível em: http://bit.ly/2gq8aQv. Acesso em 28/04/2019.

Versão Preliminar

Versão Preliminar

ANAIS DA 5ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2019

Materiais Compósitos

Versão Preliminar

Desenvolvimento de compósito polimérico com matriz termoplástica nanoestruturada para uso em capacetes balísticos

Rafael Rodrigues Dias[1]*, Iaci Miranda Pereira[1], Bluma Guenther Soares[2]

*rrodrigues@metalmat.ufrj.br, aluno não-bolsista de mestrado no PEMM-COPPE
[1]Laboratório de Materiais, Centro Tecnológico do Exército (LM – CTEx), Rio de Janeiro, RJ
[2]LADPOL/PEMM – COPPE, Rio de Janeiro-RJ

Resumo
Esse projeto de pesquisa busca desenvolver uma blindagem individual com material compósito polimérico de matriz termoplástica nanoestruturada. O material compósito desenvolvido nesse projeto será, portanto, comparado com o compósito atualmente empregado no processamento de capacetes balísticos no Brasil (tecido de para-aramida com resina fenólica-polivinil butiral) e com o compósito de matriz termoplástica pura. Ensaios de tiro para avaliação da resistência balística (V_{50}) foram realizados.
Palavras-chave: capacetes balísticos, matriz nanoestruturada, prensagem, empilhamento de camadas.

Introdução

Capacete balístico é uma blindagem balística individual cujo propósito é proteger o crânio do usuário de impacto de projétil ou de fragmentos de granadas [1]. Embora o compósito para-aramida/fenólica-PVB seja matéria prima do capacete balístico por um longo tempo (desde 1976), os modelos atuais precisam de uma grande deformação posterior (isto é, deformação do casco no sentido de deslocamento do objeto de ataque) para parar o projétil ou fragmento, causando impacto severo do casco interno do capacete no crânio do usuário, gerando dano irreversível ao mesmo [2], [3]. O objetivo desse trabalho é investigar a viabilidade do emprego de um compósito polimérico de matriz 100% termoplástica com nanocargas. Para tanto, serão produzidas placas balísticas via prensagem a quente, as quais serão submetidas a testes tiro para avaliação de sua resistência balística.

Materiais e métodos

Como material de referência, foi utilizado um pré-impregnado K129®/fenólica-PVB, razão fibra/matriz igual 88%/12% em massa, da DuPont, atualmente empregado na fabricação de capacetes no Brasil. Polietileno de Alta Densidade (PEAD) AC59®, obtido da Braskem (RJ, Brasil) foi utilizado como matriz, enquanto a montmorilonita (MMT) organofílica Cloisite® 20A, da Southern Clay Products (Gonzales, TX) foi usada como nanocarga. O tecido plano de para-aramida K129®, DuPont, foi escolhido para produzir os compósitos termoplásticos. Todos os materiais foram cortados em tamanho 22 cm x 22 cm. Os ensaios balísticos foram realizados na Linha de Tiro 4 do Centro de Avaliação do Exército, LTIV – CAEx. Utilizou-se armamento universal HPI 9 x 19 mm, barreiras óticas HPI 4272, separadas por um metro, para medir a velocidade do tiro, e um suporte de alvo. A distância entre o armamento e o alvo é de 5 metros.

Resultados e discussão

Primeiramente realizou-se o processamento do nanocompósito PEAD-MMT, tendo a nanoargila composição de 3% em massa. Para tanto, empregou-se a extrusora monorosca SEIBT® ES-35 (D_0=40 mm,L/D=32), a 40 rpm e 120 ° C da zona de alimentação até a de dosagem.

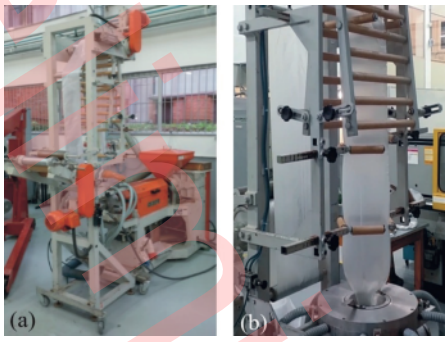


Figura 1 - (a) extrusora SEIBT ES-35, (b) processamento dos filmes termoplásticos

Em uma segunda etapa, os pellets de PEAD e PEAD-MMT 3%, foram submetidos à mesma extrusora, agora equipada com uma matriz para sopro de filme tubular (D_0=40 mm, L/D=32) a 50 rpm e perfil de temperatura de 170 °C a 200 °C, da zona de alimentação até a de dosagem. Tais parâmetros garantem que a razão fibra/matriz dos compósitos K129®/PEAD e K129®/PEAD-MMT fossem também de 88/12. A Figura 1(a) apresenta a extrusora monorosca SEIBT® ES-35 e a Figura

Versão Preliminar

1(b) mostra o filme sendo soprada da matriz anular através dos cestos guia.

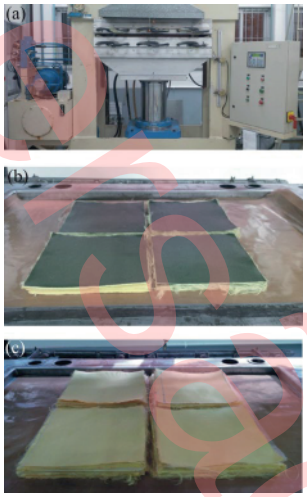


Figura 2 - (a) prensa FKL, (b) K129/fenólica-PVB, (c) K129/PEAD e K129/PEAD-MMT 3%

Todos os compósitos foram submetidos a prensa FKL®, em pressão constante de 2 MPa, durante 75 minutos, sob uma temperatura constante de 165º C. O resfriamento das placas ocorreu sobre pressão em intervalo de 70 min [4], [5]. A Figura 2(a) apresenta a prensa FKL empregada no processamento, a Figura 2(b), 24 camadas de K129®/fenólica-PVB empilhadas e a Figura 2(c), 24 camadas de tecidos K129® com filmes de matriz termoplástica.

Nos testes de tiro, foram realizados impactos balísticos em três placas de cada compósito, 4 impactos por placa. A Figura 3 apresenta a face de impacto de uma placa de cada compósito testado, mostrando a disposição dos tiros na blindagem. Escolheram-se seis impactos (3 com penetração completa e 3 com penetração parcial) cujas velocidades estivessem restritas a faixa de 30 m/s, sendo o V_{50} a média de velocidade desses impactos, de acordo com a MIL STD 662F [6]. O compósito do capacete balístico obteve V_{50} = 626, 91 m/s. O K129®/PEAD, 637,73 m/s. Por fim, o K129®/PEAD-MMT 3%, 656,44 m/s. Assim sendo, verifica-se que o compósito K129®/PEAD apresentou um aumento de 1,73% em V_{50} comparado ao K129®/fenólica-PVB; ao passo que o K129®/PEAD – MMT 3% apresentou aumentos de 2,93% em relação ao K129®/PEAD e 4,71% em relação ao K129®/fenólica-PVB. Este resultado pode ser considerado bastante satisfatório, visto estar se comparando um compósito produzido compósitos produzidos por impregnação manual com uma referência processada com pré-impregnados.

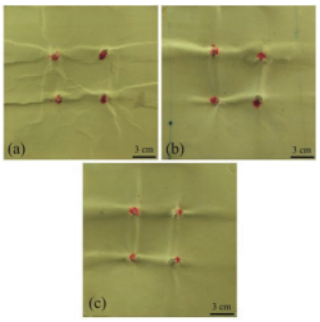


Figura 3 - (a) K129/fenólica-PVB, (b) K129/PEAD e (c) K129/PEAD-MMT 3%

Conclusões

Neste trabalho verificou-se a viabilidade de processamento de placa balística compósita de matriz termoplástica nanoestruturada. Essa solução compósita apresentou V_{50} superior ao material compósito atualmente empregado, bem como superior ao seu equivalente com matriz termoplástica pura, confirmando sua viabilidade.

Agradecimentos

Os autores desse trabalho agradecem a empresa DuPont, Braskem e Southern Clay pela obtenção dos materiais.

Referências

[1] A. M. S. Hamouda, R. M. Sohaimi, A. M. A. Zaidi, and S. Abdullah, “Materials and design issues for military helmets.,” in *Advance in military textiles and personnel equipments.*, First., E. Sparks, Ed. Cornwall: Woodhead Publishing, 2012, pp. 103–138.

[2] K. A. Rafaels *et al.*, “Injuries of the Head from Backface Deformation of Ballistic Protective Helmets Under Ballistic Impact,” *J. Forensic Sci.*, vol. 60, no. 1, pp. 219–225, 2015.

[3] I. Crouch, “Introduction to armour materials.,” in *The Science of Armour Materials.*, First., I. Crouch, Ed. Sydney.: Elsevier Ltd., 2017, pp. 1–54.

[4] L. Vargas-Gonzalez, S. M. Walsh, and J. Wolbert, “Impact and Ballistic Response of Hybridized Thermoplastic Laminates,” in *SAMPE Proceedings Fall 2011 Conference*, 2011, pp. 1–26.

[5] C. Freitas, R. Bigger, M. Grimm, and J. Mackiewicz, “Resin/Fabric Composites Dynamic Back Face Deflection Characteristics Due to Ballistic Impact.,” *Compos. Adv. Mater. Expo*, pp. 1–14, 2014.

[6] DoD, “MIL-STD-662: V50 Ballistic Test for Armor.” National Institute of Justice, Washington, p. 23, 1997.

Versão Preliminar

Efeito da funcionalização não covalente do CNT com líquido iônico nos compósitos de polipropileno/poli(ácido láctico) na condutividade elétrica e na interferência eletromagnética

Elisangela Pereira Cordeiro[1]*,Jorge Luiz Vieira Maia[2], Loan Filipi Calheiros[1] , Elaine Cristina Pereira Lopes[2], Bluma Guenther Soares[1,2]

*elisangelapc@yahoo.com.br, bolsista de doutorado da FAPERJ
[1]Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Centro de Tecnologia, Bl. F, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
[2]Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas, Centro de Tecnologia, 21941-598, Bl. J, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Resumo
O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de mistura parcialmente biodegradável constituída de polipropileno/poli(ácido lático) (70:30% m/m) respectivamente, com estrutura co-contínua para o desenvolvimento de compósitos condutores. Para isso, foi utilizado o nanotubo de carbono de parede múltipla (CNT) puro e funcionalizado de forma não covalente com o líquido iônico à base de alquilfosfônio (CNT-IL) na obtenção dos compósitos. A condutividade elétrica AC apresentou um valor em torno de 10^{-3} S/m com a adição de 1% m/m de CNT. Entretanto, vale destacar que esta propriedade aumentou quatro ordens de magnitude quando o CNT-IL foi empregado. Além disso, houve aumento na eficiência da blindagem de interferência eletromagnética (EMI SE) na região de micro-bandas X (8-12 GHz) usando CNT-IL.

Palavras-chave: poli(ácido lático), compósitos condutores, líquido iônico, condutividade elétrica, EMI SE.

Introdução

Os materiais poliméricos condutores são de grande interesse no campo da ciência de materiais e engenharia. Um dos alvos da pesquisa é encontrar sistemas capazes de fornecer um bom nível de condutividade elétrica com a menor quantidade possível de carga e ao mesmo tempo manter o desempenho mecânico e a processabilidade da matriz, produzindo composições econômicas. Neste sentido, misturas poliméricas heterogêneas são vantajosas devido à dispersão da carga em uma fase. O Poli(ácido lático) (PLA) é um polímero que tem recebido muita atenção nas últimas décadas devido à sua biodegradabilidade, sustentabilidade e termoplasticidade semelhantes aos plásticos convencionais [1-2]. No entanto, é frágil, apresenta baixa tenacidade e baixa estabilidade ao calor [3], limitando assim seu uso em algumas aplicações. Dentre vários polímeros convencionais disponíveis, o polipropileno (PP) tem sido empregado no desenvolvimento de misturas com PLA [4]. Dentre as cargas condutoras na produção de compósitos destacam-se os nanotubos de carbono (CNTs). No entanto, os CNTs apresentam a tendência de formar aglomerados. Para contornar esse problema, são realizadas frequentemente modificações covalentes e não covalentes na superfície dos CNTs. Sendo assim, os líquidos iônicos (IL) são considerados candidatos promissores na funcionalização não covalente dos CNTs, pois eles são capazes de interagir fisicamente e melhorar a dispersão desta carga na matriz, promovendo aumento da condutividade elétrica e diminuindo o limiar de percolação [5]. O objetivo do presente trabalho foi investigar a eficiência do líquido iônico na dispersão do CNT inserido na mistura PP/PLA.

Materiais e métodos

Polipropileno (PP) (CP442XP) (índice de fluidez = 6 g/10 min, 230 °C/2,16 Kg; densidade = 0,895 g/cm^3) foi adquirido da Brasken S.A (Brasil). Poli (ácido lático) (PLA) (Ingeo 3251D), foi fabricado pela Nature Works LCC, USA (Mn = 80.000 - 90.000 g/mol[3], teor em isómero D = 4%; densidade = 1,24 g/cm^3) e comercializado pela Oeko Bioplásticos (Santa Catarina, Brasil). Trihexil (tetradecil)–fosfónio bistriflimida (Ph-TFSI) como o líquido iônico (densidade = 1,07 g/cm^3) foi gentilmente fornecido pela Cytec Inc. MWCNT (NC7000) foi gentilmente fornecido por Nanocyl (diâmetro médio = 9,5 nm; comprimento médio = 1,5 µm; pureza = 90%; área de superfície = 250 a 300 m^2/g; densidade = 1,67 g/cm^3).

Preparação dos compósitos

O CNT foi primeiro disperso em líquido iônico (Ph-TFSI) em um grau por cerca de 20 min, obtendo-se uma massa pastosa. Para as misturas puras, PP e PLA como pellets foram previamente secos durante a noite a 70 °C e introduzidas no W50 EHT

misturador interno de um Plastógrafo Brabender equipado com rotores do tipo roller. As misturas foram obtidas a temperatura de 190 ºC por 8 min a 60 rpm. Os compósitos à base de CNT foram preparados sob as mesmas condições de processamento, adicionando o CNT ou a pasta de CNT-IL após 3 min de mistura de PP/PLA. A mistura foi realizada por mais cinco minutos. Após este passo, os materiais foram moídos e moldados por injeção a 190 ºC com uma pressão de 450 bar em uma mini-injector Haake (modelo miniJet, Duisburg, Alemanha). As amostras para medidas de condutividade e reológicas foram moldadas por compressão a 190 ºC e 6 MPa por 5 min e imediatamente resfriado com a mesma pressão.

Resultados e discussão

A figura 1 compara a condutividade elétrica AC (σAC) versus freqüência para compósitos PP/PLA com diferentes quantidades de CNT puro (pCNT) e CNT-IL. O compósito contendo 0,5% em massa de pCNT apresentou o valor de σAC de cerca de 10^{-8} S/m em baixas freqüências (1 Hz). Aumentando a quantidade de carga, os valores de σAC aumentaram. O compósito contendo 1% em massa de pCNT exibiu valores de condutividade de 1,5 x 10^{-3} S/m, que é semelhante aos relatados na literatura. A funcionalização prévia do CNT com IL (CNT-IL) resultou em um aumento significativo de condutividade. Para compósitos com 0,4% em massa, a condutividade saltou várias ordens de magnitude, alcançando valores de cerca de 4 x 10^{-3} S/m. Nesta concentração de CNT, a condutividade foi completamente independente de frequência, caracterizando um compósito condutor.

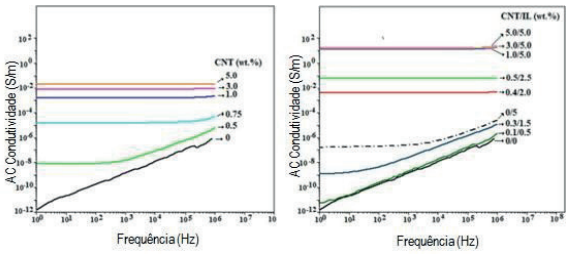


Figura 1. Condutividade elétrica AC (σAC) versus frequência para compósitos PP/PLA com diferentes quantidades de pCNT ou IL-CNT.

A Figura 2 compara o EMI SE dos compósitos PP/PLA contendo diferentes quantidades de pCNT ou CNT-IL. A atenuação total da radiação foi maior à medida que a quantidade de CNT aumentou. Este comportamento está relacionado a uma maior quantidade de cargas móvel presentes no sistema. Os compósitos contendo CNT-IL apresentaram maior atenuação da radiação (menores valores de SE), principalmente aqueles preparados com 3 e 5% em massa de CNT. Este comportamento deve-se ao aumento da concentração de portadores de carga móveis e de íons livres promovidos pela a interação entre o IL e a superfície do CNT.

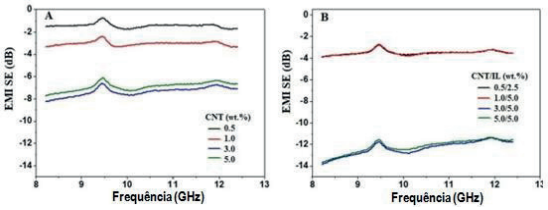


Figura 2. EMI SE dos compósitos PP / PLA (A) com CNT e(B) com IL-CNT.

Conclusões

A composição da mistura PP/PLA de 70:30% em massa usada foi identificada como uma estrutura co-contínua. Além disso, o método não covalente de funcionalização do CNT com o IL resultou em excelente condutividade elétrica com um aumento de quatro ordens de grandeza, relacionadas ao compósito com pCNT. Esse fenômeno foi atribuído a uma melhoria da dispersão do CNT. A presença da carga condutora na mistura PP/ PLA resultou em material com boa eficiência de blindagem de interferência na faixa de banda X (8 - 12 GHz). Maior eficiência foi observada para os compósitos carregados com CNT-IL na proporção de 3 e 5% em massa. A contribuição da atenuação por absorção foi maior para os compósitos preparados com o CNT-IL.

Agradecimentos

Este trabalho foi patrocinado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código financeiro 001; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (303457 / 2013-9) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro - FAPERJ (Grant número E-26 / 201.183 / 2014).

Referências

[1] K.M. Nampoothiri, N.R. Nair, R.P. John. Bioresource Technol. 101 (2010) 8493-8501.
[2] J. Lunt. Polym. Degrad. Stability.59 (1998) 145-152.
[3] D. Garlotta. J. Polym. Environm. 9 (2001) 63-84.
[4] T.W. Yoo, H.G. Yoon, S.J. Choi, M.S. Kim, Y.H. Kim, W.N. Kim. Macromolecular Research.18 (2010) 583-588.
[5] B. G.Soares, L.F. Calheiros, A.A. Silva, T. Indrusiak, G.M.O. Barra, S. Livi. J. Appl. Polym. Sci. 135 (2018) 45564.

PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS SANDUICHADOS PARA CONSTRUÇÃO DE EMBARCAÇÕES EM ESCALA

Darley A. Nogueira[1]*, Célio Albano da Costa Neto[2], Paulo de Tarso T. Esperança[1]

*darley@metalmat.ufrj.br, aluno de engenharia de materiais e técnico de pesquisa do Laboratório de Tecnologia Oceânica.
[1] Laboratório de Tecnologia Oceânica (LabOceano), PENO-COPPE-UFRJ, 21941-907, Rio de Janeiro, RJ
[2]Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM), PEMM-COPPE-UFRJ, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
Este trabalho visa apresentar as propriedades mecânicas de tração e flexão de materiais compósitos sanduichados formados por um núcleo de espuma de PVC laminado manualmente com manta de fibra de vidro (de distribuição aleatória no plano de laminação) e resina epóxi. Essa estrutura de material é utilizada para a fabricação de embarcações em escala reduzida para ensaios em tanque oceânico no LabOceano. A motivação para este trabalho é determinar as propriedades mecânicas desse material através de análise estatística pela distribuição de Weibull e normas em vigência, e assim, alimentar o projeto dos modelos com os dados obtidos.
Palavras-chave: compósitos, propriedades mecânicas, distribuição de Weibull e embarcações em escala.

Introdução

Com o avanço da exploração da indústria offshore, há cada vez mais demanda de testes preliminares antes da operação de uma embarcação em um determinado campo de acordo com as condições ambientais do local. Assim, o LabOceano surgiu, em 2003, como uma solução na área de pesquisa em hidrodinâmica. Para a fabricação de embarcações em escala reduzida, que requer atendimento às normas do ITTC [1] em relação às tolerâncias de propriedades inerciais e volumétricas dos modelos, é necessária a utilização de materiais com elevada resistência específica para suportar as cargas hidrodinâmicas e de lastreamento das embarcações. Este trabalho visa apresentar os resultados obtidos para os testes de tração e flexão, bem como os dados obtidos, a análise estatística feita pela distribuição de Weibull e os resultados provenientes desses ensaios destrutivos.

Materiais e métodos

Os materiais utilizados para a fabricação dos corpos de prova foram espuma de PVC com resistência à tração nominal de 1,8 MPa e módulo de elasticidade nominal de 75 MPa e manta de fibra de vidro com gramatura de 450 g/m² e propriedades de resistência à tração (com resina epóxi) de 69 MPa e módulo de elasticidade (com resina epóxi) de 5200 MPa.

Para a realização dos testes de tração foi adotada como referência a norma ASTM D3039/3039M-14 [2] visando a padronização da geometria dos corpos de dimensões de 250 mm de comprimento (incluindo-se os *tabs*), 25 mm de largura e espessura média de 9,5 mm e os parâmetros de ensaio com velocidade de 2 mm/min e taxa de deformação de $2{,}42 \times 10^{-4}$ s^{-1}. Foram fabricados 22 corpos de prova de tração provenientes de uma única placa laminada para determinar a tensão de fratura atendendo um nível de confiança de 95% através da distribuição de Weibull [3] que se mostra adequada para determinação de fratura de materiais compósitos.

Para a realização dos testes de flexão foi adotada como referência a norma ASTM D7264/D7264M-15 [4], assim as condições de teste de flexão em 3 pontos foram definidas e 10 corpos de prova com 250 mm de comprimento, 25 mm de largura e espessura média de 10,0 mm e comprimento entre apoios de 160 mm.

Resultados e discussão

As curvas de engenharia dos 22 corpos de prova são apresentadas na Figura 1:

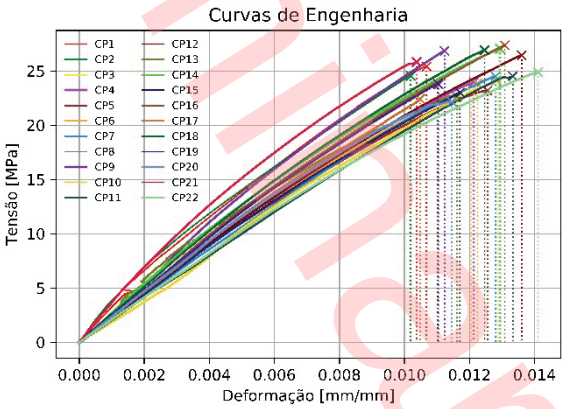


Figura 1 – Curvas de Engenharia Tensão x Deformação.

Versão Preliminar

Na Tabela 1, são apresentados os valores de tensão de fratura e módulo de elasticidade, calculado pela linearização da reta com R^2 = 0,999, em média, com seus respectivos desvios-padrão e coeficiente de variação.

Tabela 1 – Valores obtidos após a análise do ensaio de tração.

Item	S_f [MPa]	E_c [MPa]
Média	24,57	2435,60
Desvio-padrão	1,60	329,64
CV	6,50%	13,51%
Esperado	25,59	2725,08

A linearização da equação de distribuição de Weibull é dada pela Equação 1 cuja função estimadora utilizada mais adequada é dada pela Equação 2.

$$\ln\left[ln\left(\frac{1}{1-F(x,\lambda,k)}\right)\right] = k\big(ln(x) - ln(\lambda)\big), \quad \text{Eq. 1}$$

$$F_i = \frac{i}{n+1}, \quad \text{Eq. 2}$$

Onde, λ = parâmetro de escala, k = fator de forma e n = nº de amostras.

Dessa forma, a Figura 2 mostra os valores obtidos de tensão de fratura linearizados por Weibull com o coeficiente de determinação R^2.

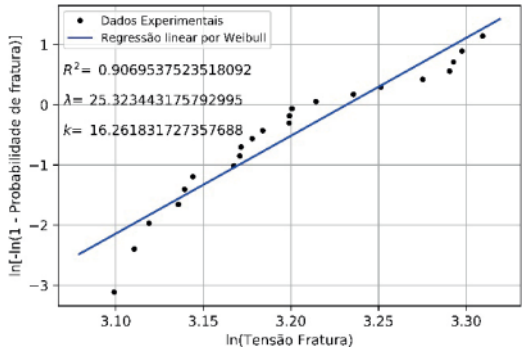


Figura 2 – Análise dos dados por regressão linear.

A análise do ensaio de flexão através das recomendações da norma gerou os resultados apresentados na Figura 3:

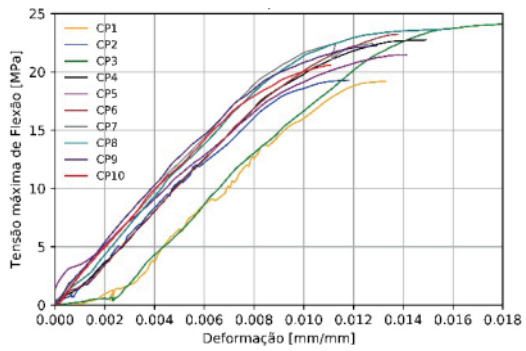


Figura 3 – Curvas de tensão máxima de flexão x deformação.

Na Tabela 2, são apresentados os valores de tensão máxima de flexão e módulo de elasticidade de flexão em média, com seus respectivos desvios-padrão e coeficiente de variação.

Tabela 2 – Valores obtidos após a análise do ensaio de flexão.

Item	$S_{MÁX}$ [MPa]	E_F [MPa]
Média	21,89	2367,04
Desvio-padrão	1,64	182,74
CV	7,5%	7,72%

Com os resultados obtidos será possível verificar a redução dos custos de fabricação das embarcações, bem como a comparação com outras metodologias, melhorando o aproveitamento dos recursos do Laboratório.

Conclusões

Utilizou-se uma amostra superior a 20 unidades para garantir a confiabilidade da análise por Weibull cuja distribuição foi comprovada através da análise do teste de hipótese de Anderson-Darling.

Para os valores obtidos para o parâmetro de escala e o fator de forma da distribuição de Weibull, para um nível de confiança de 95%, a tensão de fratura recomendada seria de 21,10 MPa.

A dispersão dos valores para as propriedades mecânicas de materiais compósitos está relacionada diretamente com a sua homogeneidade, visto que o processo de laminação manual apresenta baixa repetitividade.

Agradecimentos

Este trabalho só foi possível devido à interação dos professores Paulo de Tarso e Célio Albano para a geração do conteúdo proposto, bem como do professor Romildo Toledo, por gentilmente ceder os equipamentos do Laboratório NUMATS para os testes realizados.

Referências

[1] ITTC. "ITTC Recommended Procedures and Guidelines ITTC", pp. 1–8, 2011.

[2] ASTM. *D3039/D3039M*: Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. 2014.

[3] AKTAS, I. R. A., DIRIKOLU, M. H. "Statistical Analysis of Fracture Strength of Composite Materials Using Weibull Distribution", v.26, pp. 45–48, 2002.

[4] ASTM. *D7264/D7264M*: Standard Test Method for Flexural Properties of Polymer Matrix Composite Materials. 2015.

Versão Preliminar

Versão Preliminar

ANAIS DA 5ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2019

Métodos Matemáticos

Versão Preliminar

Simulação Numérica Baseada no Método dos Elementos Discretos

Bernardo Honigbaum[1]*, Rodrigo M. de Carvalho[1] (*orientador*)

* *bernardoh@poli.ufrj.br, bolsista de IC COPPETEC*
[1] *Laboratório de Tecnologia Mineral, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 27941-972, Rio de Janeiro, RJ*

Resumo
O método dos elementos discretos (DEM) tem provado ser uma poderosa ferramenta para simular processos envolvendo material particulado. A compreensão dos fundamentos envolvendo a quebra de partículas de minério é indispensável para o desenvolvimento de novas técnicas que permitam aumentar a eficiência do processo de cominuição. Um modelo de quebra útil em simulações de DEM deve estar respaldado por modelos capazes de descrever os fenômenos numericamente, dispensando a realização de testes de calibração complexos. O presente trabalho, em desenvolvimento, busca implementar o DEM em Matlab®, visando simular a distribuição dos fragmentos da quebra de partículas.
Palavras-chave: partícula, quebra, elementos discretos, simulação.

Introdução

O método de elementos discretos (DEM) é uma ferramenta numérica proposta por Cundall e Strack [1], que permite simular o movimento e a interação de partículas independentes, com aplicação da segunda lei de movimento de Newton e de modelos de contato. Dentre as vantagens do método, está a capacidade de descrever fluxos granulares de pequenas a grandes partículas. As desvantagens estão atreladas ao alto custo computacional, restringindo o número de partículas ou o tempo de análise, dado o elevado número de interações entre elementos. Para a simulação de um grande número de interações, incluindo também a quebra de partículas, existem softwares comerciais (vide Figura 1), como Rocky DEM [2] e EDEM [3] e, também, pacotes não comerciais ou de código aberto, como por exemplo MFIX-DEM, MechSys, Yade, dentre outros.

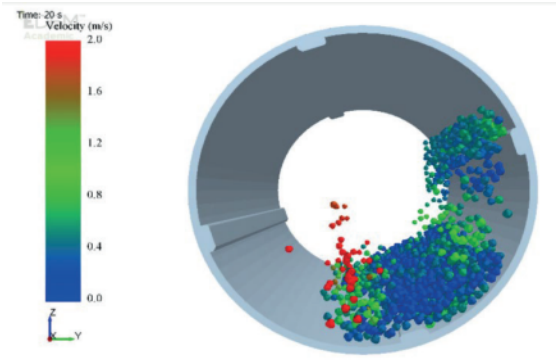


Figura 1 - Exemplo de simulação de tamboramento de pelotas de minério de ferro com o método dos elementos discretos, utilizando o software EDEM - adaptado de [4].

Materiais e métodos

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado o software MATLAB R2018a. A equação fundamental para o desenvolvimento do projeto é a 2ª Lei de Newton, que é uma equação diferencial de ordem 2. Considerando uma partícula unidimensional em queda livre, seu comportamento será da forma:

$$F(y) = mg; \quad se\ y \geq 0 \qquad \text{Eq. 1}$$

$$F(y) = mg - ky - Dv; \quad se\ y < 0 \qquad \text{Eq. 2}$$

onde: m = massa da partícula, g = aceleração da gravidade, k = módulo de elasticidade, D = módulo de amortecimento e y = posição da partícula [5].

Para a integração do sistema de EDO's formado pelas equações 1 e 2 aplicadas à cada elemento do sistema, utilizou-se o Método de Euler, dado seu baixo custo computacional.

Com o intuito de avaliar a implementação inicial, alguns casos foram selecionados. Sendo eles, (a) partícula unidimensional em queda livre (apenas componente vertical); (b) N partículas interagindo entre si, com colisões dissipativas na direção vertical; (c) N corpos bidimensionais (círculos) em movimento na direção vertical e interagindo entre si, levando em consideração seus raios; (d) corpos bidimensionais movendo-se tanto na direção vertical quanto na direção horizontal; (e) corpos bidimensionais admitindo, além da translação bidimensional, a rotação; (f) corpos tridimensionais com translação e rotação; (g) simulação da quebra da partícula.

Resultados e discussões

O deslocamento de uma partícula unidimensional em queda livre está representado na Figura 2:

Versão Preliminar

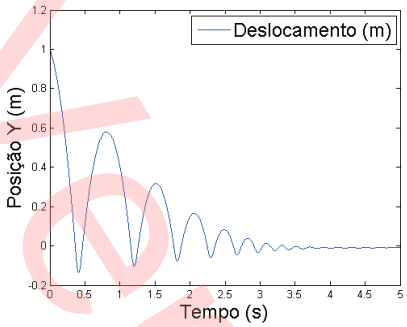


Figura 2: Evolução da trajetória de uma única partícula unidimensional em queda livre.

Observa-se, na Figura 3, as forças atuantes sobre uma partícula ao longo do tempo e uma relação fisicamente impossível: uma força coesiva atraindo a partícula ao chão após o contato entre eles. Essa força atrativa não existe de fato. Deve-se, então, empregar uma correção, representada na Figura 4, na qual a força total sobre a partícula torna-se zero após a colisão. Todas as considerações feitas serão utilizadas para os casos seguintes.

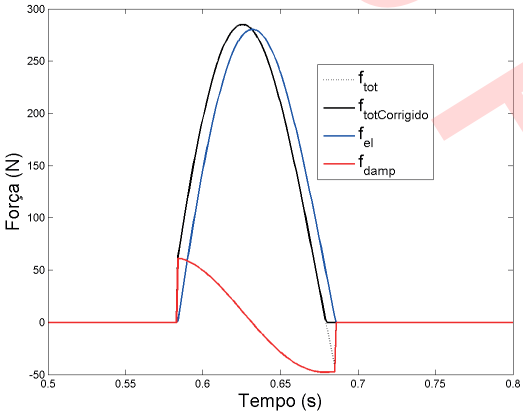


Figura 3: Forças atuantes em uma partícula unidimensional (preto tracejado é a força total não física, preto contínuo a força total corrigida, azul a força elástica e em vermelho a força de amortecimento).

A expansão para um número n de elementos bidimensionais em movimento vertical está representada na Figura 4, que apresenta as posições verticais de 3 partículas simuladas ao longo do tempo. É possível observar que o sistema está próximo de alcançar o repouso após 5 segundos de simulação.

As trajetórias bidimensionais de dois corpos circulares que colidem são apresentadas na Figura 5, que representa também as partículas circulares no ponto de máxima sobreposição durante o evento de colisão entre elas.

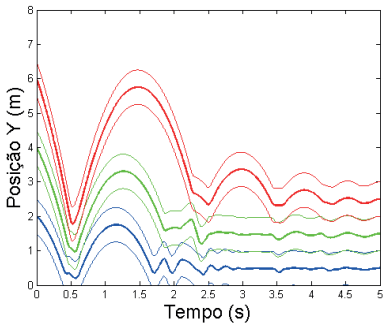


Figura 4: Evolução das trajetórias verticais de três corpos em queda unidimensional.

As trajetórias bidimensionais de dois corpos circulares que colidem são apresentadas na Figura 5, que representa também as partículas circulares no ponto de máxima sobreposição durante o evento de colisão entre elas.

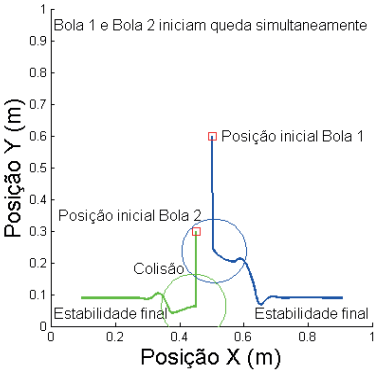


Figura 5: 2 Corpos em queda ao longo do tempo.

Conclusões

As implementações preliminares do DEM foram realizadas com sucesso, incluindo a correção da força de amortecimento do modelo de contato. As próximas etapas levarão em consideração modelos tridimensionais que incluem partículas esféricas e poliédricas sujeitas também à rotação.

Referências

[1] P.A. Cundall, O.D.L. Strack, A discrete numerical model for granular assemblies, Geotech. 29 (1) (1979) 47–65.

[2] ROCKY DEM Inc, ROCKY Software version 4.2, 2019.

[3] DEM Solutions Inc. EDEM Software version 2018.2.1, Edinburgh (UK), 2018.

[4] P.P. Cavalcanti, R.M. de Carvalho, A. S. das Chagas, M.W. da Silveira, L.M. Tavares, Surface breakage of fired iron ore pellets by impact, Powder Technology, 342 (2019) 735-743.

[5] J. Chen, H.G. Matuttis, Understanding the discrete element method: simulation of non-spherical particles for granular asn multi-body systems, John Wiley & Sons, 2014.

Versão Preliminar

Influência numérica entre coeficientes de convecção de calor nas superfícies de uma peça em resfriamento, baseada na simulação computacional do processo

Sergio Cordero Calvimontes[1]* Rafaella Martins Ribeiro[1]

*sergio.cordero.calvimontes@hotmail.com, mestre
[1]Laboratório de Propriedades Mecânicas, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
A definição dos dados de entrada em uma simulação computacional é importante para determinar a qualidade da resposta. O presente trabalho estuda a relação entre coeficientes de convecção diferentes, vinculados a superfícies contíguas, em uma peça submetida a um ensaio Jominy virtual.
Palavras-chave: Simulação Computacional, Coeficiente de Convecção, DEFORM®.

Introdução

Na implementação de sistemas térmicos, a definição do domínio dos coeficientes de transmissão de calor é motivo de pesquisa. Independentemente do ciclo térmico, do material e das superfícies de contato, o valor do coeficiente de convecção h está vinculado a condição física do fluido/gás de contato, portanto, é necessário fazer um estudo do comportamento de um sistema sujeito a variações no h, do ponto de vista da ferramenta computacional. Implementa-se a simulação de uma peça com duas principais superfícies dissipadoras de calor, objetivando achar uma correlação entre os coeficientes de convecção. Adicionalmente, pretende-se avaliar o método numérico numa ampla faixa de velocidades de resfriamento no material INCONEL-718 visando futuros estudos na tendência à segregação [1].

Materiais e métodos

O módulo de Tratamento Térmico (*Heat Treatment Wizard*) do software DEFORM® foi utilizado. A peça possui uma geometria cilíndrica prevista pela norma ASTM A225 referente ao ensaio Jominy o qual, é um sistema predominantemente térmico cujas únicas caraterísticas relevantes para o presente trabalho são: a) mecanismo de perda de calor reproduzível, b) geometria padronizada e c) comparabilidade.

A Figura 1 expõe outras definições relevantes para a simulação: superfície lateral A_s (82,0 %), superfície da base A_b (5,3 %) com os coeficientes h_s e h_b respetivamente, e outras superfícies A_r (12,7%).

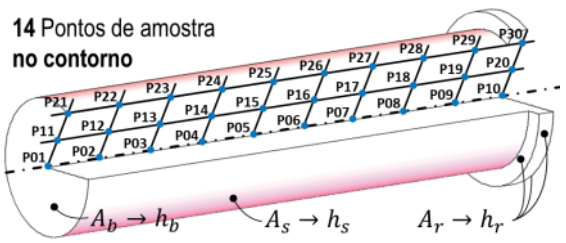


Figura 1 – Pontos de amostra na geometria da peça.

Foi utilizado um simulador incremental Lagrangeano e um método de iteração do tipo Gradiente Conjugado, o passo foi definido em $\Delta t = 1\ s$. Cada simulação foi configurada com um número total de passos diferente (entre 180 e 720), inversamente proporcional à velocidade de resfriamento.

Aproveitando a simetria rotacional da peça, cria-se uma malha 3D para uma seção de 15°, a qual possui 6711 elementos do tipo triedro e 1555 nós: Aproximadamente 82 triângulos de superfície para A_b, 1271 para A_s e 197 para A_r.

Simulações prévias foram realizadas para depurar o domínio dos coeficientes: 0,02−4E4 W/m^2K [2].

O método consiste em usar diferentes valores de h_s e h_b num tempo de simulação maior a 16 min e, depois comparar os perfis térmicos: Fora do intervalo 10−100, o h_b apresenta influência menor do que 0,1°C em qualquer instante; no intervalo 0,01−10, o h_s apresenta influência maior do que 10°C dentro dos primeiros 3 min. Para o h_r considera-se um valor de 0,02. A Figura 2 mostra uma segunda depuração dos domínios do h_s e do h_b baseada nos intervalos definidos na primeira depuração. Os pontos representam as combinações testadas.

O fluxo de perda de calor pode ser expresso por:

$$i = b,s,r \quad \rightarrow \quad q = \sum A_i h_i \Delta T_{(t)_i} \qquad (1)$$

Baseado na simetria rotacional, o termo da direita da Eq. 1 pode ser expresso na forma diferencial $(d\theta)$:

$$q = \int_0^{2\pi} \left[h_b \alpha_{(t)_b} + h_s \beta_{(t)_s} + h_r \gamma_{(t)_r} \right] \qquad (2)$$

Na Eq. 2, as funções $\alpha_{(t)}$, $\beta_{(t)}$ e $\gamma_{(t)}$ são do tipo:

$$\left(T_{(t)_{\mathrm{PXX}}} - T_\infty\right) dA \quad \leftarrow \quad dA = f(d\theta) \qquad (3)$$

O termo $T_{(t)_{\mathrm{PXX}}}$ da Eq. 3 é o perfil de temperatura de um dos 14 pontos, e dA a superfície ao redor. Na Figura 3 ilustra-se uma parte do modelo da Eq.

Versão Preliminar

3 que assume dA com a temperatura do ponto. Os valores de dA na base são idênticos aos do topo.

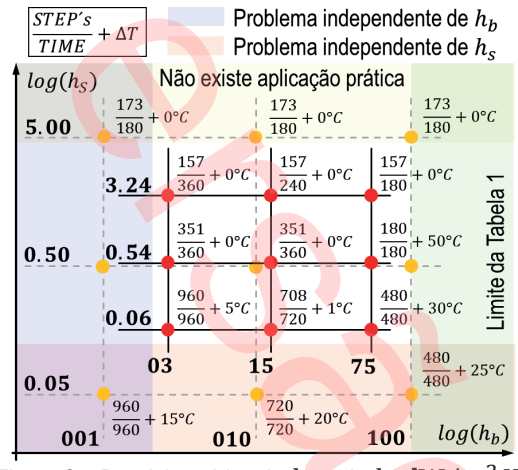


Figura 2 – Domínio prático do h_s e do h_b $[W/m^2K]$.

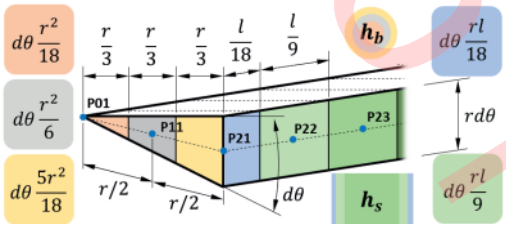


Figura 3 – Superfícies dA em função de $d\theta$

A temperatura inicial é $T_0 = 950°C$ e a final é $T_\infty = 25°C$. Com a opção *tracking point*, se exporta os perfis $T_{(t)}$ dos 14 pontos: a) P01, P11 e P21 para o h_b; b) P10, P20 e P30 para o h_r; c) P21 até P30 para o h_s. A Figura 4 expõe os perfis $T_{(t)}$:

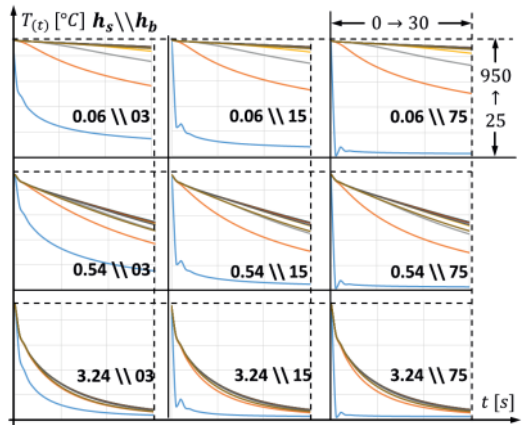


Figura 4 – Amostra do perfil $T_{(t)}$ nos pontos P21—P30.

Resultados e discussão

A Figura 5 apresenta o aporte percentual da parcela do h_b segundo a Eq. 2. Quanto maior o h_b/h_s, maior a influência na perda de calor total. Nota-se que, para todas as combinações, a influência do h_b decresce com o tempo.

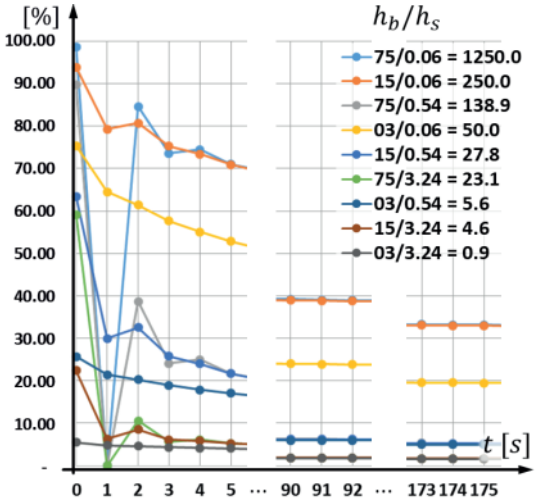


Figura 5 – Influência do h_b na perda de calor total [%].

A Figura 6 mostra a média do fluxo de calor por unidade de área, segundo a Eq. 4. Nota-se que não existe influência perceptível do h_b sobre o h_s.

$$q_s = \frac{1}{A_s}\int_0^{2\pi} h_s\left(T_{(t)\mathrm{PXX}} - T_\infty\right)dA \qquad (4)$$

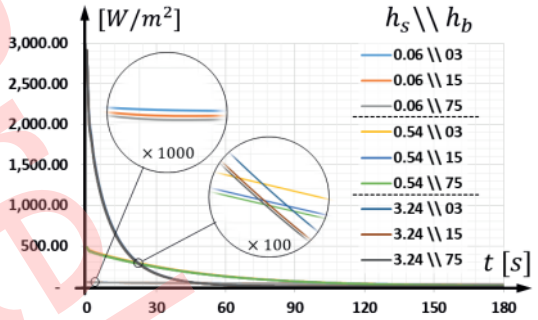


Figura 6 – Valor médio do fluxo de calor em A_s.

Conclusões

O h_b influencia no início do resfriamento tendendo a 100% da perda de calor total se $h_b/h_s > 250$ porém, com o tempo h_b perde participação percentual frente ao h_s. Este último possui maior porção de área e não depende do h_b. Isto é relevante, na definição de dados de entrada, na simulação do resfriamento de um lingote de INCONEL-718, cuja geometria é escalável ($A_s/A_b \sim$ constante) e $h_s \gg h_b$.
Adicionalmente, é imperativo minimizar o passo de Δt do *solver*, por causa das oscilações da resposta nos primeiros 5 s, segundo as Figuras 4 e 5.

Referências

[1] L. S. Araújo, Processamento e caracterização de superliga de níquel 718 para aplicações nucleares, Tese de Doutorado, COPPE-UFRJ (2012) 30-31.
[2] Y.A. Cengel, Heat Transfer: A Practical Approach, McGraw-Hill Education, 2th Edition, (2011) 333-500.

Versão Preliminar

Aplicação do modelo mecanicista da moagem à moagem autógena

Renan Cardoso Calmon[1]*, Rodrigo Magalhães de Carvalho[1]

*renancalmon@metalmat.ufrj.br, bolsista de mestrado da CAPES
[1]Laboratório de Tecnologia Mineral, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo
Devido à sua versatilidade e importância para a indústria mineral, diversos modelos matemáticos foram propostos ao longo do tempo com o intuito de descrever a moagem em moinhos autógenos. Os modelos mais recentes, chamados de mecanicistas, utilizam o método dos elementos discretos para obtenção de diversas informações acerca do ambiente de moagem nestes moinhos. O presente trata da utilização do modelo mecanicista UFRJ acoplado com o método dos elementos discretos para desenvolver uma metodologia de simulação de moinhos autógenos.

Palavras-chave: Método dos elementos discretos, modelo mecanicista UFRJ, moagem autógena.

Introdução

Moinhos autógenos (AG) são aqueles em que partículas de minério mais grossas são utilizadas como corpos moedores. Devido à sua importância na indústria mineral e dada a complexidade dos mecanismos de quebra presentes, diversos modelos foram propostos ao longo do tempo, com o intuito de prever o resultado da moagem nestes moinhos. O modelo mecanicista UFRJ [1] utiliza os conceitos de distribuição de energias das colisões entre os corpos moedores, bem como o conceito de convolução das energias de fratura das partículas de minério para prever o produto da quebra de partículas no moinho. Para obter o espectro de energias de colisão é necessário realizar simulações do movimento da carga moedora utilizando o método dos elementos discretos (DEM). O DEM, proposto por Cundall e Strack [2], resolve numericamente as equações de movimento de Newton para descrever trajetórias das partículas e utiliza um modelo de contato para descrever as interações entre elas. Uma vez que a carga moedora em um moinho AG muda com tempo, consequentemente, o espectro de colisões também muda. Com isso, é necessária uma abordagem híbrida para a simulação destes moinhos: Obtém-se o espectro via DEM; aplica-se o modelo UFRJ até que haja uma mudança significativa na carga e; é feita uma nova simulação DEM para a obtenção do novo espectro de colisões; conforme demonstrado em [3]. Este trabalho teve como objetivo estabelecer uma metodologia para determinar quando é necessária a atualização do espectro de energias de colisão no interior de um moinho AG.

Materiais e métodos

O trabalho é baseado em uma campanha de experimentos realizada em moinho de escala piloto do tipo Hardringe (1,8 m x 0,6 m) e que está localizado nas instalações da SGS em Santiago, Chile. Além disso, o moinho é equipado com barras elevadoras, sendo 16 internas e 8 nos cones de alimentação e descarga. O moinho foi operado a 76% de sua velocidade crítica (24,5 rpm). Utilizou-se um minério de cobre da mina do Sossego da Vale. A massa de minério no interior do moinho (*hold-up*) medida no experimento piloto foi 680kg. Os parâmetros de contato utilizados nas simulações DEM, bem como as propriedades do minério utilizado, podem ser encontrados em [2]. A Figura 1 apresenta uma vista interna do moinho durante a simulação.

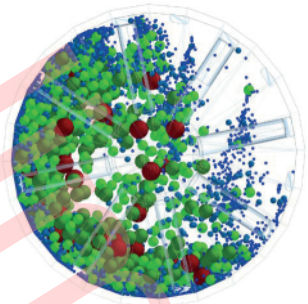


Figura 1 – Vista interna do moinho. As partículas em vermelho são as maiores (176 mm) enquanto as azuis são as menores (18 mm).

As simulações DEM foram realizadas utilizando o *software* EDEM 2018® (DEM Solutions, 2018) e foram utilizadas apenas partículas com tamanho maior que 17 mm (partículas DEM), uma vez que partículas muito pequenas, chamadas de sub-DEM, elevariam demais o tempo de simulação.
As simulações do modelo mecanicista UFRJ foram realizadas utilizando o *software* MATLAB R2018a ® (Mathworks, 2018). Os resultados das simulações foram comparados com os dados experimentais apresentados em [2] a fim de validar as simulações.

Versão Preliminar

Foi escolhido um tempo de simulação de duas horas a fim de garantir que o moinho já haveria alcançado o estado estacionário.

Resultados e discussão

A Figura 2 apresenta a evolução das frações de material retidas em cada classe de tamanho no interior do moinho *hold-up* ao longo da simulação. Dentre as quais destaca-se a em verde claro, que representa partículas de 62 mm e a em vermelho (11 mm). Essas classes de tamanhos são as que apresentaram maior acúmulo no interior do moinho, sendo a primeira considerada corpo moedor autógeno e a segunda partículas sub-DEM.

A Figura 3 apresenta a taxa de descarga do moinho ao longo do tempo de simulação e, em conjunto com a Figura 2, pode-se observar que o sistema tende ao regime estacionário a partir de 60 minutos de simulação.

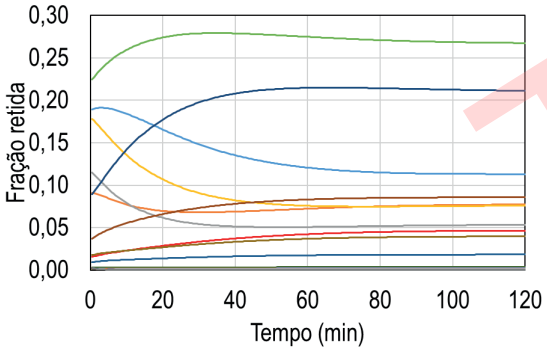


Figura 2 – Evolução das frações retidas de cada tamanho de partícula no hold-up

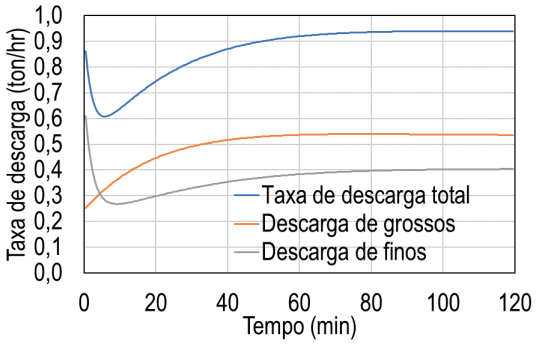


Figura 3 – Evolução das taxas de descarga total, de grossos e de finos simuladas

A Figura 4 apresenta a comparação entre a distribuição granulométrica do *hold-up* experimental e a distribuição granulométrica do *hold-up* simulado.

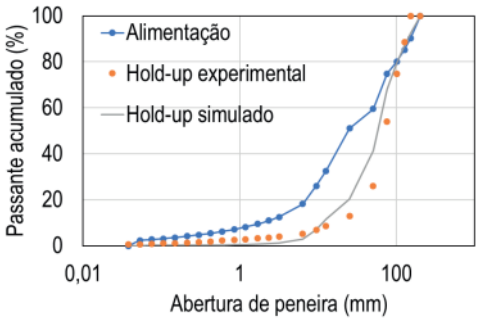


Figura 4 - Comparação das análises granulométricas medidas e com o hold-up obtido pela simulação

A partir da Figura 3 pode-se observar que a taxa de descarga total, no estado estacionário, é de, aproximadamente, 0,94 t/h, valor idêntico ao valor obtido na usina piloto. Entretanto, as taxas de descarga de grossos e finos apresentam valores ligeiramente divergentes dos medidos. Para os grossos, a taxa de descarga medida na usina piloto foi igual a 0,24 t/h e enquanto a simulada atingiu 0,53 t/h. Para os finos (sub-DEM), obteve-se 0,70 t/h na usina, enquanto a simulação resultou em 0,41 t/h. Pode-se concluir que 2 horas de simulação da moagem autógena foram suficientes para atingir o regime estacionário. Porém, o fato de que alguns valores obtidos ainda estão distantes dos dados experimentais sugere que uma nova simulação DEM deve ser realizada a fim de replicar com mais precisão o ambiente de moagem dado as diferentes frações de corpos moedores no interior do moinho.

Conclusões

A abordagem híbrida utilizada neste trabalho se mostrou capaz de simular o moinho AG. Entretanto, os resultados obtidos dão indícios de que o tempo de simulação deva ser reduzido e de que uma nova simulação DEM deva ser feita, uma vez que já houve uma mudança significativa no *hold-up* do moinho com uma hora de simulação.

Agradecimentos

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

Referências

[1] Carvalho, R. M., 2013, Mechanistic modelling of semi-autogenous grinding. Tese de doutorado, UFRJ/COPPE/PEMM.

[2] P.A. Cundall, O.D. Strack, A discrete numerical model for granular assemblies, Geotechnique 29 (1979) 47-65.

[3] Carvalho, R. M. e Tavares, L. M., A mechanistic model of SAG mills. IMPC, 20.

Impresso Preliminar

Versão Preliminar