



# **IMPACTOS DAS TECNOLOGIAS NA ENGENHARIA DE MATERIAIS E METALÚRGICA**

**Henrique Ajuz Holzmann  
Ricardo Vinicius Bubna Biscaia  
(Organizadores)**

**Atena**  
Editora

**Ano 2019**

**Henrique Ajuz Holzmann**  
**Ricardo Vinicius Bubna Biscaia**  
(Organizadores)

# **Impactos das Tecnologias na Engenharia de Materiais e Metalúrgica**

Atena Editora  
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Lorena Prestes e Geraldo Alves

Revisão: Os autores

#### Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília  
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa  
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná  
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista  
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia  
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul  
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria  
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná  
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice  
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense  
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão  
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará  
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista  
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará  
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas  
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande  
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

#### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

134	Impactos das tecnologias na engenharia de materiais e metalúrgica [recurso eletrônico] / Organizadores Henrique Ajuz Holzmann, Ricardo Vinicius Bubna Biscaia. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019.  Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader. Modo de acesso: World Wide Web. Inclui bibliografia ISBN 978-85-7247-235-7 DOI 10.22533/at.ed.234190204  1. Engenharia – Tecnologia. 2. Metalurgia. I. Holzmann, Ajuz. II. Biscaia, Ricardo Vinicius Bubna.  CDD 620.002854
-----	--

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2019

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)

## APRESENTAÇÃO

A engenharia de materiais e metalúrgica, vem cada vez mais ganhando espaço nos estudos das grandes empresas e de pesquisadores. Esse aumento no interesse se dá principalmente pela escassez de matérias primas, a necessidade de novos materiais que possuam melhores características físicas e químicas e a necessidade de reaproveitamento dos resíduos em geral.

Neste livro são apresentados trabalho teóricos e práticos, relacionados a área de materiais e metalurgia, dando um panorama dos assuntos em pesquisa atualmente.

A caracterização dos materiais é de extrema importância, visto que afeta diretamente aos projetos e sua execução dentro de premissas de desempenho técnico e econômico. Ainda são base da formação do engenheiro projetista cujo ofício se fundamenta na correta escolha de materiais e no processo de obtenção do mesmo, estando diretamente relacionados a área de metalurgia.

De abordagem objetiva, a obra se mostra de grande relevância para graduandos, alunos de pós-graduação, docentes e profissionais, apresentando temáticas e metodologias diversificadas, em situações reais.

Aos autores, agradecemos pela confiança e espírito de parceria.

Boa leitura

Henrique Ajuz Holzmann  
Ricardo Vinicius Bubna Biscaia

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
ENGENHARIA METALÚRGICA NA UNIVERSIDADE DO ESTADO DE MINAS GERAIS: ANÁLISE DA EVOLUÇÃO DO CURSO	
<i>Kelly Cristina Ferreira</i>	
<i>Júnia Soares Alexandrino</i>	
<i>Telma Ellen Drumond Ferreira</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2341902041</b>	
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>8</b>
EVOLUÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA DE MINAS NA UEMG/JOÃO MONLEVADE EM SEUS 10 ANOS DE EXISTÊNCIA	
<i>Kelly Cristina Ferreira</i>	
<i>Júnia Soares Alexandrino</i>	
<i>Telma Ellen Drumond Ferreira</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2341902042</b>	
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>15</b>
ACUMULADORES PB-ÁCIDO: CONCEITOS, HISTÓRICO E APLICAÇÃO	
<i>Abdias Gomes dos Santos</i>	
<i>Flávio José da Silva</i>	
<i>Magda Rosângela Santos Vieira</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2341902043</b>	
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>21</b>
ANÁLISE PRELIMINAR DA APLICABILIDADE DA SEPARAÇÃO BASEADA EM SENSORES EM MINA DE CALCÁRIO DE CAÇAPAVA DO SUL (RS)	
<i>Evandro Gomes dos Santos</i>	
<i>Régis Sebben Paranhos</i>	
<i>Carlos Otávio Petter</i>	
<i>Aaron Samuel Young</i>	
<i>Moacir Medeiros Veras</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2341902044</b>	
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>30</b>
DESEMPENHO DE REAGENTES NA FLOTAÇÃO COLETIVA DE SULFETOS DE UM REJEITO AURÍFERO PARAIBANO	
<i>Marcelo Rodrigues do Nascimento</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2341902045</b>	
<b>CAPÍTULO 6</b> .....	<b>40</b>
UTILIZAÇÃO DE SULFONATO DE ALQUILBENZENO LINEAR (LAS) E POLICARBOXILATO ÉTER (PCE) COMO REAGENTES PARA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO	
<i>José Maria Franco de Carvalho</i>	
<i>Mariane Batista de Oliveira Vasconcelos</i>	
<i>Luanne Phâmella da Silva Henriques e Moreira</i>	
<i>Julia Castro Mendes</i>	
<i>Carlos Alberto Pereira</i>	
<i>Ricardo André Fiorotti Peixoto</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2341902046</b>	

**CAPÍTULO 7 ..... 50**

COMPORTAMENTO EM TRAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIÉSTER E FIBRAS DE CURAUÁ E BANANEIRA CONTÍNUAS E ALINHADAS

*Michel José Caldas Carvalho*

*Douglas Santos Silva*

*Roberto Tetsuo Fujiyama*

**DOI 10.22533/at.ed.2341902047**

**CAPÍTULO 8 ..... 64**

EFEITO DE UM ADITIVO ENZIMÁTICO COMERCIAL NA DEGRADAÇÃO DE PEBD EM MEIO SALINO

*Jéssica Pereira Pires*

*Gabriela Messias Miranda*

*Gabriela Lagranha de Souza*

*Flávia Stürmer de Fraga*

*Alessandro da Silva Ramos*

*Rosane Angélica Ligabue*

*Jeane Estela Ayres de Lima*

*Rogério Vescia Lourega*

**DOI 10.22533/at.ed.2341902048**

**CAPÍTULO 9 ..... 81**

PREPARAÇÃO DE MICROESFERAS DE QUITOSANA/ARGILA PARA USO COMO SISTEMA CARREADOR DO IBUPROFENO

*Matheus Aleixo Maciel*

*Bárbara Fernanda Figueiredo dos Santos*

*Hanniman Denizard Cosme Barbosa*

*Albaniza Alves Tavares*

*Pedro Henrique Correia de Lima*

*Suédina Maria de Lima Silva*

**DOI 10.22533/at.ed.2341902049**

**CAPÍTULO 10 ..... 97**

CONSOLIDAÇÃO POR SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE ALUMÍNIO RECICLADO A PARTIR DE LATAS DE BEBIDA VIA METALURGIA DO PÓ

*José Raelson Pereira de Souza*

*Regina Bertília Dantas de Medeiros*

*Mauricio Mhirdau Peres*

**DOI 10.22533/at.ed.23419020410**

**CAPÍTULO 11 ..... 113**

ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES DE POLIPIRROL EM SUPERFÍCIES DE ALUMÍNIO 2024: INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO

*Andrea Santos Liu*

*Alex Fernandes de Souza*

*Liu Yao Cho*

**DOI 10.22533/at.ed.23419020411**

<b>CAPÍTULO 12</b> .....	<b>128</b>
UMA REVISÃO SOBRE A TECNOLOGIA DE PROCESSAMENTO DE LIGAS METÁLICAS NO ESTADO SEMISSÓLIDO	
<i>Luis Vanderlei Torres</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.23419020412</b>	
<b>CAPÍTULO 13</b> .....	<b>141</b>
INFLUÊNCIA DA TAXA DE RESFRIAMENTO SOBRE MACROESTRUTURA DA LIGA DE ALUMÍNIO SAE 323 SOLIDIFICADO EM MOLDE DE AREIA	
<i>Rafael Brasil da Costa</i>	
<i>Rodrigo da Silva Miranda</i>	
<i>Adilto Pereira Andrade Cunha</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.23419020413</b>	
<b>CAPÍTULO 14</b> .....	<b>149</b>
INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS OPERACIONAIS DA MESA CONCENTRADORA WILFLEY NA CONCENTRAÇÃO DE ESCÓRIA METALÚRGICA DA LIGA FESIMN	
<i>Raulim de Oliveira Galvão,</i>	
<i>Filipe Brito Marinho de Barros</i>	
<i>José Carlos da Silva Oliveira</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.23419020414</b>	
<b>CAPÍTULO 15</b> .....	<b>161</b>
INFLUÊNCIA DO ENSAIO METALÚRGICO DE TEMPERA NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS AÇOS	
<i>Rodrigo da Silva Miranda</i>	
<i>Adilto Pereira Andrade Cunha</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.23419020415</b>	
<b>CAPÍTULO 16</b> .....	<b>171</b>
ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA DISTÂNCIA ENTRE CAMADAS NA TÉCNICA DE RECONSTRUÇÃO 3D POR SEÇÃO SERIAL	
<i>Wesley Luiz da Silva Assis</i>	
<i>Talita Fonseca dos Prazeres</i>	
<i>Ana Beatriz Rodrigues de Andrade</i>	
<i>Douglas de Oliveira</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.23419020416</b>	
<b>SOBRE OS ORGANIZADORES</b> .....	<b>179</b>

## ENGENHARIA METALÚRGICA NA UNIVERSIDADE DO ESTADO DE MINAS GERAIS: ANÁLISE DA EVOLUÇÃO DO CURSO

**Kelly Cristina Ferreira**

Universidade do Estado de Minas Gerais

João Monlevade – Minas Gerais

**Júnia Soares Alexandrino**

Universidade do Estado de Minas Gerais

João Monlevade – Minas Gerais

**Telma Ellen Drumond Ferreira**

Universidade do Estado de Minas Gerais

João Monlevade – Minas Gerais

**RESUMO:** O curso de Engenharia Metalúrgica é oferecido desde agosto de 2008 no campus da Faculdade de Engenharia da Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG), localizado na cidade de João Monlevade. A chegada da universidade trouxe grande perspectiva profissional para os jovens da cidade e região. Neste período o campus vem crescendo com o objetivo de oferecer cursos de qualidade aos seus alunos. O objetivo deste trabalho foi realizar um levantamento de dados estatísticos referentes ao desempenho dos estudantes ao longo dos anos de existência do curso oferecido pela universidade. A partir destas análises, foi possível propor medidas que melhorem a qualidade do curso e consequentemente o aprendizado dos alunos.

**PALAVRAS-CHAVE:** educação, UEMG, engenharia metalúrgica

**ABSTRACT:** The course of Metallurgical Engineering is offered since August 2008 in the Engineering campus of the University of the State of Minas Gerais (UEMG), located in the city of João Monlevade. The establishment of the University has brought great Professional perspective to the people in the city and its surroundings. In this period, the campus has been growing with the goal to offer quality courses to its students. The goal of this paper was to do a survey of statistical data regarding the performance of the students over the years the course has been offered by the University. From these analysis, it was possible to propose improvements in the quality of the course and subsequently in the learning of the students

**KEYWORDS:** education in the engineering, UEMG, metallurgical engineering.

### 1 | INTRODUÇÃO

O campus da Faculdade de Engenharia da Universidade do Estado de Minas Gerais (FaEng/UEMG), localizado na cidade de João Monlevade, há dez anos vem oferecendo os cursos de Engenharia Civil, Engenharia Metalúrgica, Engenharia de Minas e Engenharia Ambiental.

A chegada da universidade trouxe grande

perspectiva profissional para os jovens da cidade e região. Neste período o campus vem crescendo com o objetivo de oferecer cursos de qualidade aos seus alunos.

O ingresso em uma universidade é uma mudança radical na vida dos alunos, pois acabaram de deixar o ensino médio, onde o método de ensino e aprendizagem difere do encontrado em um universo acadêmico. Essa dificuldade de adaptação pode refletir durante a graduação do estudante, tendo rendimentos de coeficientes baixos, desistências ou mesmo transferências para outros cursos.

A adaptação acadêmica no ensino superior refere-se ao ajustamento do indivíduo à vida universitária. Não existe uma definição ou modelo teórico único de adaptação acadêmica, mas algumas dimensões consideradas relevantes no processo de adaptação têm sido destacadas na literatura, como as dimensões acadêmica, social, individual/emocional e institucional. Assim, o grau de adaptação do jovem ao ensino superior pode ser compreendido através das atitudes em relação ao curso, da capacidade de estabelecer novas relações de amizade, à presença ou ausência de estresse e ansiedade frente às demandas acadêmicas e ao vínculo criado com a instituição (SALES, 2016; OLIVEIRA, 2014).

Gontijo et al. (2012) realizou um estudo comparativo entre a UFOP □ Universidade Federal de Ouro Preto, a UFMG □ Universidade Federal de Minas Gerais e a UFPE □ Universidade Federal de Pernambuco, chamaram a atenção para evasão sugerindo a implantação da tutoria, a elaboração do manual do aluno, aproximação das disciplinas do básico com o prático, e disponibilização de mais iniciação científica. No entanto Alvarenga e et al. (2012) mostra que, de acordo com um estudo feito na Universidade Federal de Ouro Preto entre os anos de 1999 a 2010, a evasão vem diminuindo e o coeficiente dos alunos tem aumentado ao longo dos anos. Observaram também o crescimento da participação da mulher na engenharia. De acordo com o autor, estes acontecimentos podem ser explicados pelo aumento do número de vagas no mercado de trabalho para engenheiros e por programas que estimulem a permanência dos estudantes, como trabalhos de iniciação científica, monitorias e bolsas de auxílio econômico.

Os desafios enfrentados pelos alunos ingressantes na universidade incluem temas acadêmicos, institucionais, de relacionamentos sociais e desenvolvimento pessoal e profissional. No âmbito acadêmico e institucional eleva-se o nível de exigências e de compromisso com os estudos. No âmbito social, o aluno deve estabelecer relacionamentos mais maduros com colegas e professores. Em termos do seu desenvolvimento pessoal e profissional, é necessário que desenvolvam personalidade autônoma para que cumpram as metas estabelecidas. Diante desses desafios podem-se compreender as dificuldades de adaptação dos estudantes no primeiro ano universitário (PEREIRA, 2014)

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

Foi realizado um levantamento de dados com o apoio dos arquivos da FaEng. Após a coleta, tais dados foram plotados em gráficos comparativos e a partir desses gráficos foram então desenvolvidos argumentos que explicassem cada evento observado desde o início do curso. Os dados obtidos foram: número de estudantes matriculados, número de estudantes que concluíram a graduação, número de estudantes que abandonaram o curso, número de estudantes que solicitaram transferências para outras instituições, número de mulheres e homens matriculados em cada curso, número de mulheres e homens que concluíram o curso, média do coeficiente de rendimento dos estudantes, no geral.

Este projeto justifica-se pelo desejo de salientar a busca pela melhoria dos cursos de engenharia através de estudos dos dados estatísticos, possibilitando a permanência dos estudantes, o que conseqüentemente diminui evasões e aumenta o número de formandos, sendo necessária a disponibilização destas informações para a realização do mesmo.

Através dos resultados pode-se conhecer os fatores que influenciam o aluno a concluir ou desistir dos cursos, podendo propor alternativas para melhor apresentação dos cursos aos estudantes que desejam ingressar na universidade. Levantar as matérias que possuem menor coeficiente de rendimento e com estes resultados priorizar os projetos de monitoria para auxílio dos estudantes.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Atualmente a FaEng conta com aproximadamente 450 alunos matriculados no curso de engenharia metalúrgica, onde em torno de 70% são homens e 30% mulheres.

Na Figura 1 tem-se a análise do total de alunos matriculados no curso de engenharia de minas durante o período de 2008 a 2016.

Pode-se observar que entre o 2º semestre de 2013 ao 2º semestre de 2015 houve um grande aumento de reprovações em matérias iniciais do curso, o que mostra uma grande dificuldade dos alunos em adaptar-se a vida acadêmica. De acordo com os coordenadores do curso matérias como geometria analítica e álgebra linear, cálculo diferencial I e química geral são matérias com maior índice de reprovação sendo sempre necessária a abertura de turmas especiais, pois as 10 vagas destinadas aos repetentes não suprem a demanda. Outro fator que podemos ressaltar é o amadurecimento do curso, onde os professores possuem maior graduação, sendo eles doutores e mestres, o que melhora a qualidade do ensino e, conseqüentemente, aumenta a cobrança dentro do conteúdo ministrado. A figura 1 também nos apresenta um dado importante, o curso ainda continua tendo uma procura maior pelos homens, estes são a maioria desde o início do oferecimento do curso.

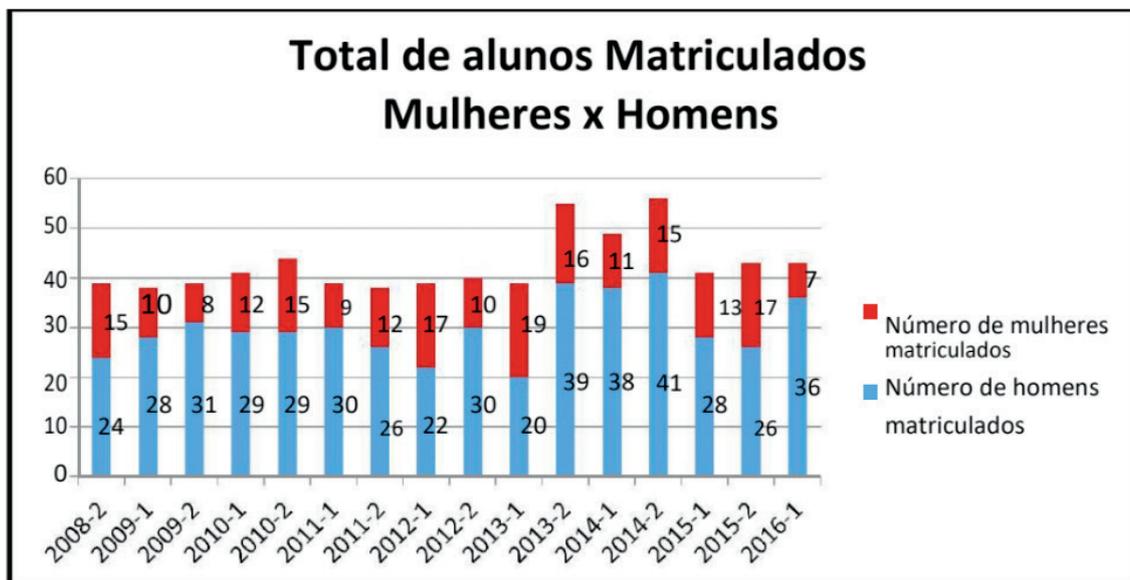


Figura 1. Total de alunos matriculados na engenharia metalúrgica

A Figura 2 apresenta o total de alunos que concluíram o curso. Nota-se que o número de estudantes que concluem o curso é bem abaixo do número dos que são matriculados. No segundo semestre de 2008, ano em que o campus deu início aos cursos, teve um total de 39 matriculados com data prevista para conclusão do segundo semestre de 2013 (observa-se q ue inicialmente os cursos tinha duração de 4 anos), onde apenas 17 concluíram o curso sendo os homens a sua maioria. Durante as pesquisas foi observado que muitos alunos não conseguiram concluir o curso dentro do período desejado por ainda não cumprir alguns requisitos como estágio, horas complementare s ou mesmo dever algumas matérias entre outros fatores, o que acarretou atraso da graduação.

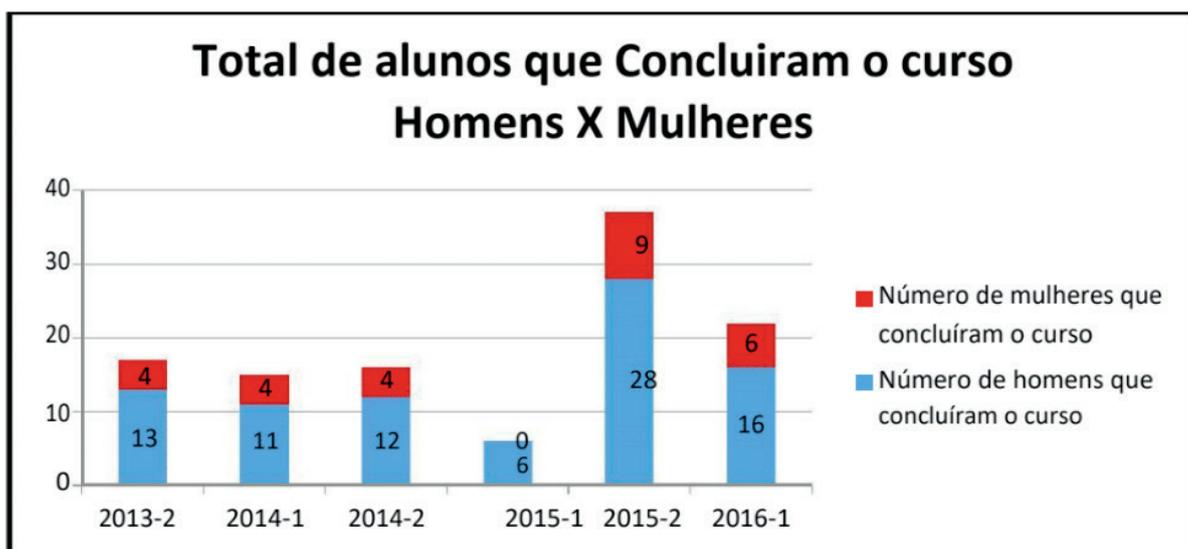


Figura 2. Alunos concludentes do curso de engenharia metalúrgica

Nas Figuras 3 e 4 são avaliados a movimentação acadêmica de maneira geral. Desde 2008 obteve-se no curso um número significati vo de estudantes que

abandonam, trancaram ou solicitaram transferência.

No segundo semestre de 2012 ao segundo semestre de 2014 houve um aumento no trancamento de matrículas do curso sendo o fato principal o programa Ciências sem Fronteiras, que ofertavam aos estudantes a oportunidade de estudar em outro país.

Os motivos de abandono poucos foram relatados, sendo alguns problemas pessoais, desistência do curso e muitos sem justificativa. Outro fator que pode ter favorecido o abandono do curso foi que o período foi marcado por um mercado de trabalho desaquecido o que influencia o interesse por qualificação. Os pedidos de transferência da instituição são poucos e a partir do primeiro semestre de 2015 não houve nenhum pedido para tal ação.

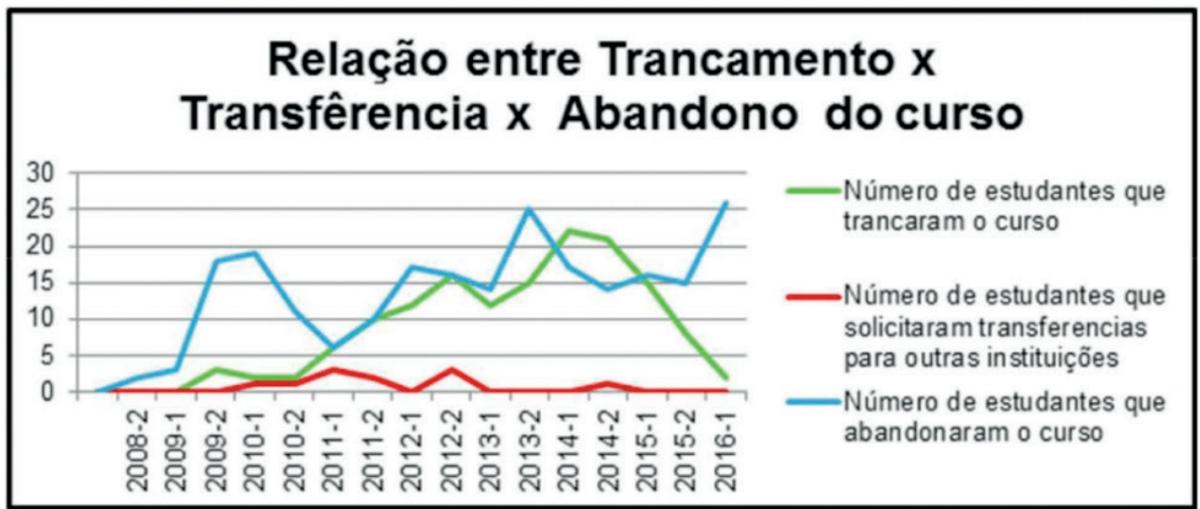


Figura 3. Movimentação de estudantes no curso de engenharia metalúrgica

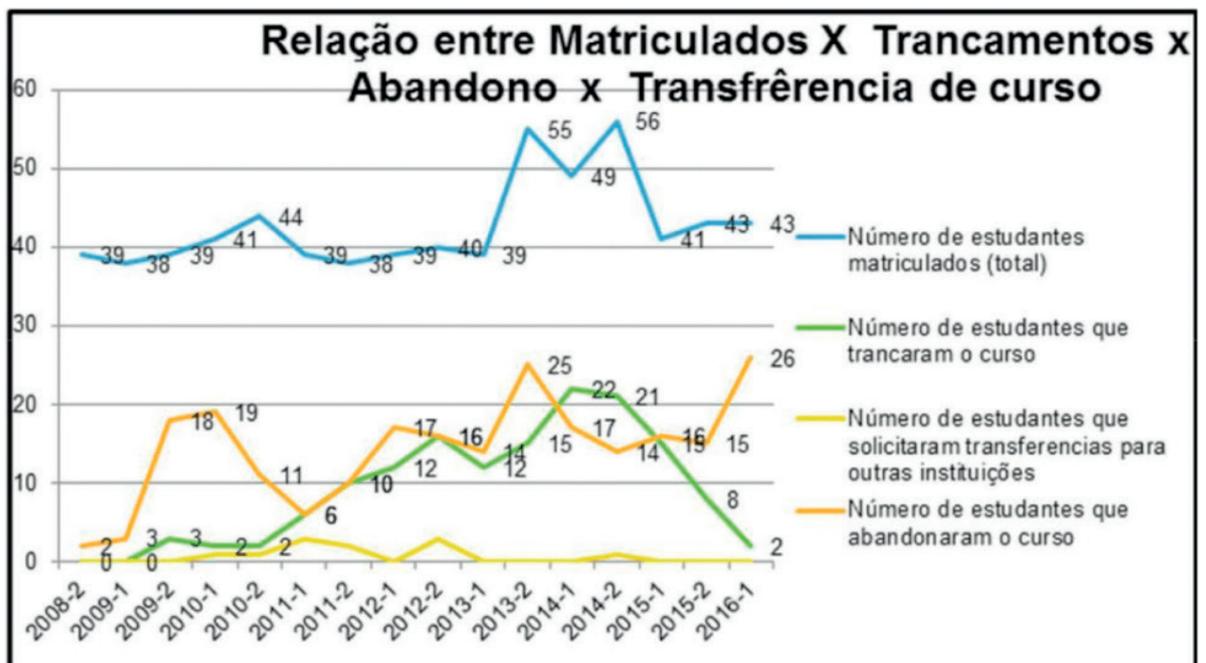


Figura 4. Movimentação acadêmica.

O coeficiente médio de rendimento dos alunos no início do curso era bem mais alto do que os valores atuais, ficando sempre na casa dos 70%. Durante os anos

pode-se perceber o padrão de diminuição da média do coeficiente de rendimento dos alunos. A melhoria no corpo docente, sendo estes sempre mestres e doutores, tem proporcionado um ensino com mais qualidade e exigência para os alunos.

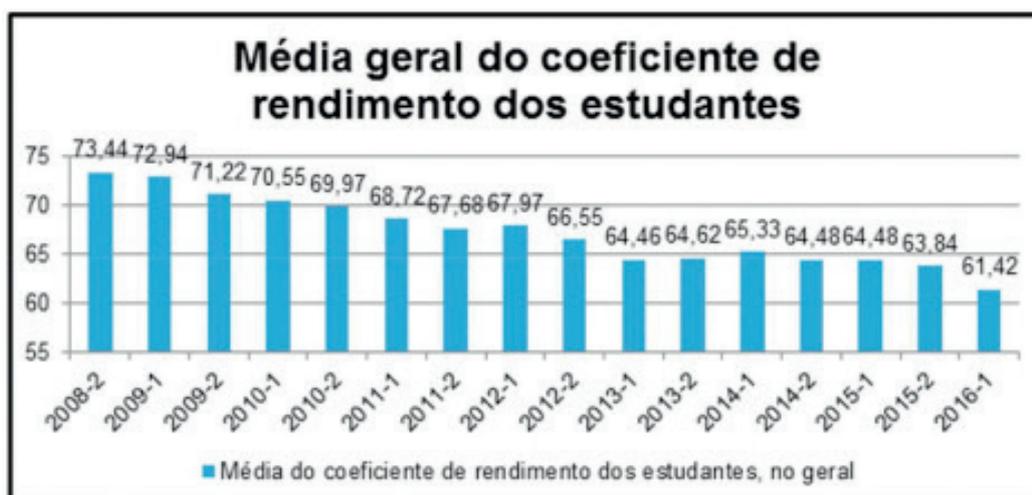


Figura 5. Evolução da média do coeficiente de rendimento do curso de engenharia metalúrgica na UEMG.

#### 4 | CONCLUSÕES

Com base em dados referentes ao curso de Engenharia de Minas oferecidos pela Faculdade de Engenharia da Universidade de Minas Gerais (FaEng/UEMG), observamos a inserção feminina, uma relação das médias de coeficientes de rendimentos dos estudantes, e relacionamos a quantidade de Mulher versus Homem matriculados e que concluíram o curso e, por fim a transferência, desistência e trancamentos de alunos, levantando hipóteses de causas, buscando indicar algumas soluções desde 2008.

Algumas conclusões gerais podem ser citadas:

- Maior número de homens matriculados para o curso de Engenharia Metalúrgica, pode ser devido a um menor interesse da classe feminina pelo curso;
- Os alunos costumam atrasar o curso, devido as dificuldades referentes as disciplinas ou trancamentos durante o ano letivo para realizarem estágios em outras cidades ou intercâmbio;
- No período em que o governo federal ofertou bolsas de intercâmbio através do programa Ciências sem Fronteiras para o exterior, foi notório o aumento de trancamentos, pois muitos alunos foram aceitos para o programa;
- A média do coeficiente tende a diminuir a medida que o curso se consolida, isso devido a contratação de professores mais exigentes e maior seriedade do curso;

## REFERÊNCIAS

Sales, D. S. S.; Machado N. R. S.; Gonçalves P. G.; Nogueira C. F.; Pereira C. A. **Orientação Acadêmica da Engenharia de Minas da Universidade de Ouro Preto**. COBENGE - XLIV Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia, Ouro Preto – MG, 2016.

Oliveira, C. T.; Wiles J. M.; Fiorim P. C.; Dias A. C. G. **Percepções dos Estudantes Universitários sobre a relação Professor-Aluno**. Revista Quadrimestral da Associação Brasileira de Psicologia Escolar e Educacional, SP. Volume 18, Número 2, Maio/Agosto de 2014: 239-246. <http://www.scielo.br/pdf/pee/v18n2/1413-8557-pee-18-02-0239.pdf> Acesso em 06 AGO. 2016

Gontijo, G.M; Stopa, I.S.; Pereira, C.A. **Evasão no curso de engenharia de minas**. COBENGE - XL Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia, Belém - PA, 2012.

Alvarenga, L. A. L.; Rocha, G M.; Pereira, A. C.; **Diagnostico do Curso de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto**. COBENGE – XXXIX Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia, Blumenau - SC, 2011. <http://www.abenge.org.br/CobengeAnteriores/2011/sextoestec/art1831.pdf> Acesso em 06 Ago. 2016.

Pereira, C. A.; Nogueira, C. A.; Rodrigues, O. M. S. **A Engenharia de Minas da UFOP e o REUNI. COBENGE Engenharia múltiplos saberes e atuação**, Juiz

de Fora - MG, 2014. <http://www.abenge.org.br/cobenge-2014/Artigos/129201.pdf> Acesso em 06 Ago. 2016.

Fonte de dados – web giz AIX Sistemas – colhidos nos meses de setembro e outubro de 2016.

## EVOLUÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA DE MINAS NA UEMG/JOÃO MONLEVADE EM SEUS 10 ANOS DE EXISTÊNCIA

**Kelly Cristina Ferreira**

Universidade do Estado de Minas Gerais  
João Monlevade – Minas Gerais

**Júnia Soares Alexandrino**

Universidade do Estado de Minas Gerais  
João Monlevade – Minas Gerais

**Telma Ellen Drumond Ferreira**

Universidade do Estado de Minas Gerais  
João Monlevade – Minas Gerais

**RESUMO:** O campus da Faculdade de Engenharia da Universidade do Estado de Minas Gerais (FaEnge/UEMG), localizado na cidade de João Monlevade, completa dez anos de existência oferecendo os cursos de engenharia civil, engenharia metalúrgica, engenharia de minas e engenharia ambiental. A chegada da universidade trouxe grande perspectiva profissional para os jovens da cidade e região. Neste período, o campus vem crescendo com o objetivo de oferecer cursos de qualidade aos seus alunos. A melhoria do quadro docente, o oferecimento de monitorias e ampliação e construção dos laboratórios específicos são indicados como fatores importantes para o crescimento da faculdade.

**PALAVRAS-CHAVE:** engenharias, engenharia de minas, UEMG

**ABSTRACT:** The engineering campus of the

University State of Minas Gerais (FaEnge/UEMG), located in the city of João Monlevade has completed ten years of existence, offering the following courses: civil engineering, metallurgical engineering, mining engineering and environmental engineering. The establishment of the University has brought great professional perspective to the people in the city and its surroundings. In this period, the campus has been growing with the goal to offer quality courses to its students. The improvement of the faculty members, the offering of tutorings and the construction of specific laboratories are perceived as important factors to the growth of the University.

**KEYWORDS:** engineering, mining engineering, UEMG

### 1 | INTRODUÇÃO

O campus da Faculdade de Engenharia da Universidade do Estado de Minas Gerais (FaEng/UEMG), localizado na cidade de João Monlevade, há dez anos vem oferecendo os cursos de Engenharia Civil, Engenharia Metalúrgica, Engenharia de Minas e Engenharia Ambiental.

A chegada da universidade trouxe grande perspectiva profissional para os jovens da cidade e região. Neste período o campus vem

crescendo com o objetivo de oferecer cursos de qualidade aos seus alunos.

O ingresso em uma universidade é uma mudança radical na vida dos alunos, pois acabaram de deixar o ensino médio, onde o método de ensino e aprendizagem difere do encontrado em um universo acadêmico. Essa dificuldade de adaptação pode refletir durante a graduação do estudante, tendo rendimentos de coeficientes baixos, desistências ou mesmo transferências para outros cursos.

Com base em dados referentes ao curso de Engenharia de Minas oferecidos pela Faculdade de Engenharia da Universidade de Minas Gerais (FaEng/UEMG), observamos a inserção feminina, uma relação das médias de coeficientes de rendimentos dos estudantes, e relacionamos a quantidade de Mulher versus Homem matriculados e que concluíram o curso e, por fim a transferência, desistência e trancamentos de alunos, levantando hipóteses de causas, buscando indicar algumas soluções, dentro do período de dez anos.

Este trabalho irá evidenciar o desenvolvimento do curso dentro campus no período de 2006 a 2016. A partir destas análises, será possível propor medidas que melhore a qualidade dos cursos e conseqüentemente o aprendizado dos alunos.

## 2 | JUSTIFICATIVA

A adaptação acadêmica no ensino superior refere-se ao ajustamento do indivíduo à vida universitária. Não existe uma definição ou modelo teórico único de adaptação acadêmica, mas algumas dimensões consideradas relevantes no processo de adaptação têm sido destacadas na literatura, como as dimensões acadêmica, social, individual/emocional e institucional. Assim, o grau de adaptação do jovem ao ensino superior pode ser compreendido através das atitudes em relação ao curso, da capacidade de estabelecer novas relações de amizade, à presença ou ausência de estresse e ansiedade frente às demandas acadêmicas e ao vínculo criado com a instituição (Baker & Siryk, 1984).

Gontijo e et al. (2012) realizaram um estudo comparativo entre a UFOP – Universidade Federal de Ouro Preto, a UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais e a UFPE – Universidade Federal de Pernambuco, chamaram a atenção para evasão sugerindo a implantação da tutoria, a elaboração do manual do aluno, aproximação das disciplinas do básico com o prático, e disponibilização de mais iniciação científica. No entanto Alvarenga e et al. (2012) mostram que, de acordo com um estudo feito na Universidade Federal de Ouro Preto entre os anos de 1999 a 2010, a evasão vem diminuindo e o coeficiente dos alunos tem aumentado ao longo dos anos. Observaram também o crescimento da participação da mulher na engenharia.

Os desafios enfrentados pelos alunos ingressantes na universidade incluem temas acadêmicos, institucionais, de relacionamentos sociais e desenvolvimento pessoal e profissional. No âmbito acadêmico e institucional eleva-se o nível de

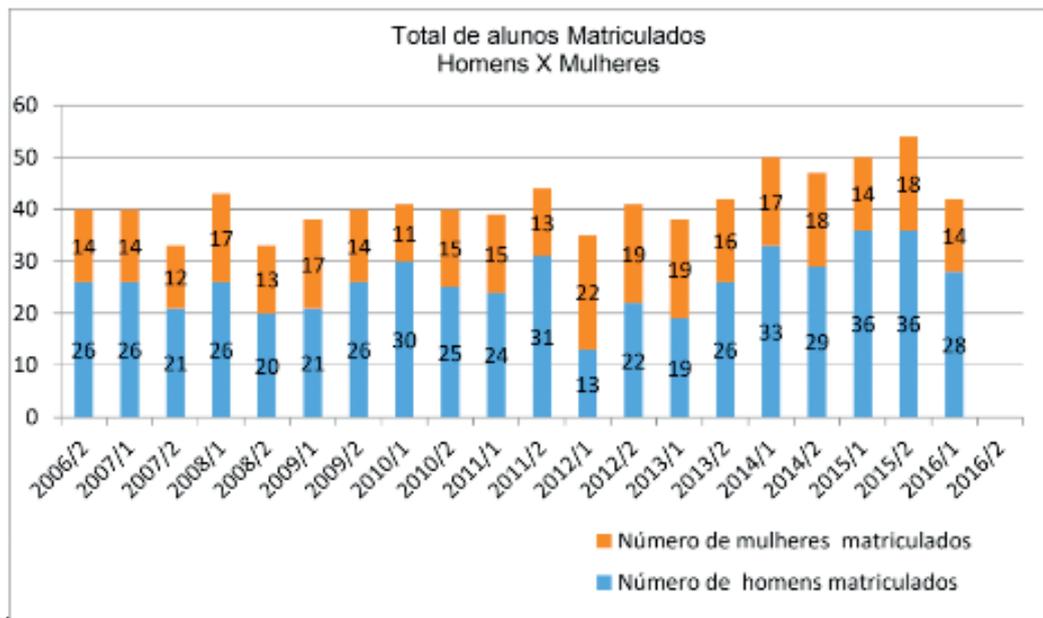
exigências e de compromisso com os estudos. No âmbito social, o aluno deve estabelecer relacionamentos mais maduros com colegas e professores. Em termos do seu desenvolvimento pessoal e profissional, é necessário que desenvolvam personalidade autônoma para que cumpram as metas estabelecidas. Diante desses desafios podem-se compreender as dificuldades de adaptação dos estudantes no primeiro ano universitário (BARDAGI, LAURANCE & PARADISO, 2003; MACHADO, ALMEIDA & SOARES, 2002; MAGALHÃES, 2013).

Este trabalho justifica-se pelo desejo de salientar a busca pela melhoria dos cursos de engenharia através de estudos dos dados estatísticos, possibilitando a permanência dos estudantes, o que conseqüentemente diminui evasões e aumenta o número de formandos, sendo necessária a disponibilização destas informações para a realização do mesmo.

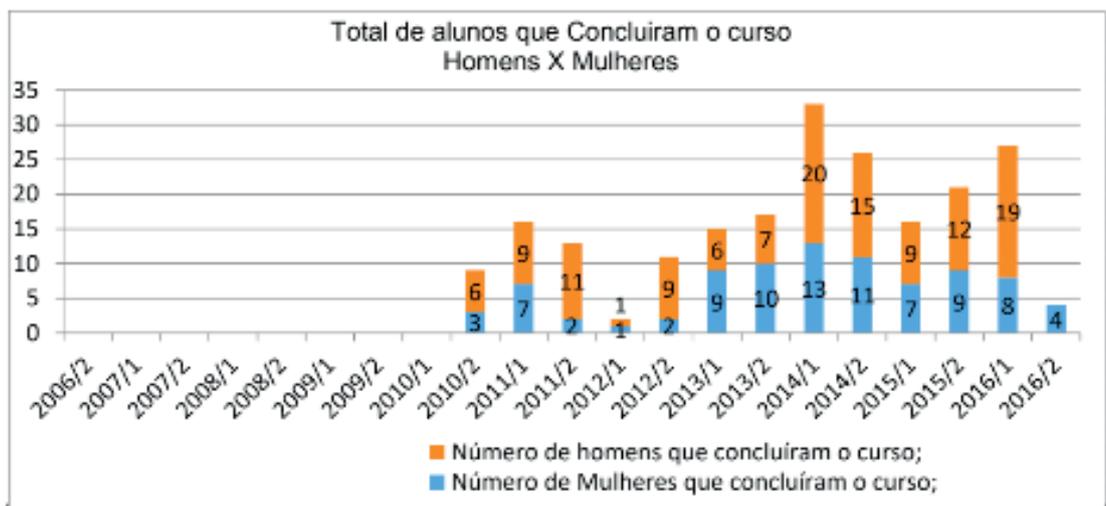
Através dos resultados podem-se conhecer os fatores que influenciam o aluno a concluir ou desistir dos cursos, podendo propor alternativas para melhor apresentação dos cursos aos estudantes que desejam ingressar na universidade. Levantar as matérias que possuem menor coeficiente de rendimento e com estes resultados priorizar os projetos de monitoria para auxílio dos estudantes. E por fim acompanhar o crescimento dos cursos dentro destes dez anos de FaEng/UEMG.

### 3 | DESENVOLVIMENTO

Iniciam-se os estudos pela análise do gráfico referente ao total de alunos matriculados no curso de Engenharia de Minas durante o período de 2006 a 2016. São abertas vagas para 40 alunos por semestre e 10 vagas para alunos repetentes em algumas matérias, com base nestas informações podem observar que entre o 2º semestre de 2013 ao 2º semestre de 2015 houve um grande aumento de reprovações em matérias iniciais do curso, o que mostra uma grande dificuldade dos alunos em adaptar-se a vida acadêmica. De acordo com os coordenadores do curso matérias como Geometria Analítica e Álgebra Linear, Cálculo Diferencial I e Química Geral são matérias com maior índice de reprovação sendo sempre necessária a abertura de turmas especiais, pois as 10 vagas destinadas aos repetentes não suprem a demanda. Outro fator que podemos ressaltar é o amadurecimento do curso, onde os professores possuem maior graduação, sendo eles doutores e mestres, o que aumenta a cobrança dentro do conteúdo ministrado. O gráfico também nos apresenta um dado importante, o curso ainda continua tendo uma procura maior pelos homens, estes são a maioria ao longo dos 10 anos, onde apenas no 1º semestre de 2012 teve uma turma com maior número de mulheres.

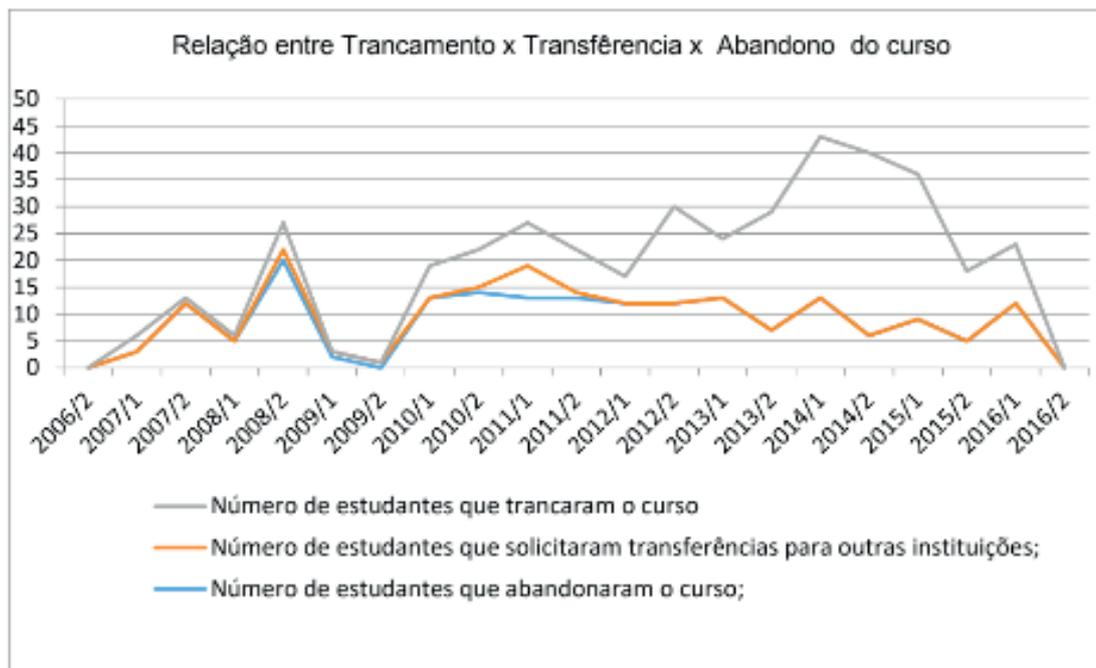
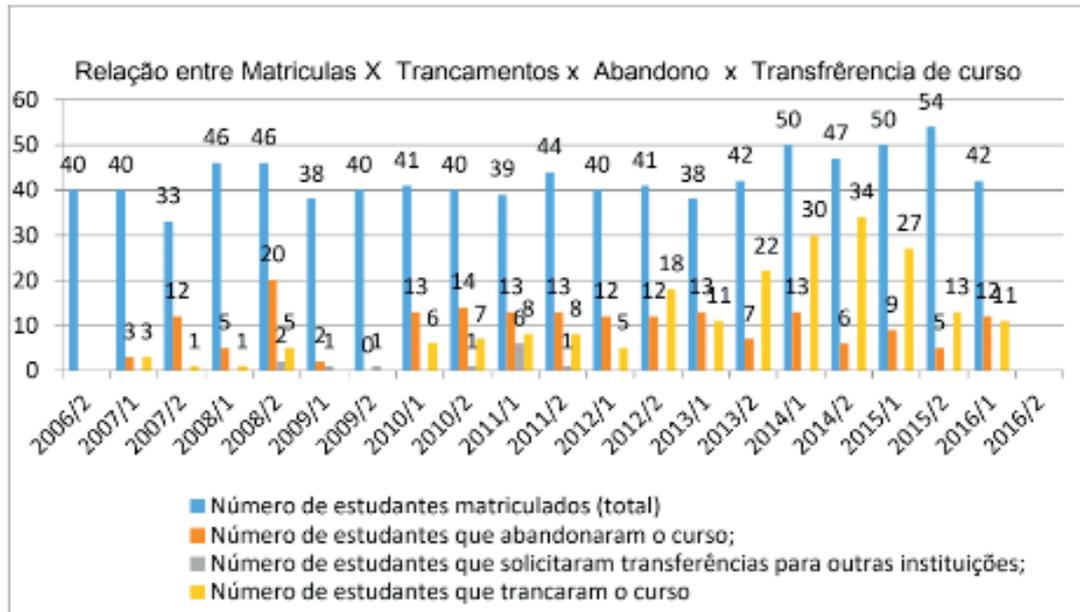


O próximo gráfico nos apresenta o total de alunos que concluíram o curso. Nota-se que o número de estudantes que chegam ao fim da graduação é bem abaixo do número dos que são matriculados. No segundo semestre de 2006, ano em que o campus deu início aos cursos, teve um total de 40 matriculados com data prevista para conclusão no segundo semestre de 2010 (observa-se que inicialmente os cursos tinha duração de 4 anos), onde apenas 9 concluíram o curso sendo os homens a sua maioria. Durante as pesquisas foi observado que muitos alunos não conseguiram concluir o curso dentro do período desejado por ainda não cumprir alguns requisitos como estágio, horas complementares ou mesmo dever algumas matérias entre outros fatores, o que acarretou o atraso da graduação, tendo assim um reflexo no 1º semestre de 2014 com um pico de alunos colando grau e após esta data vem sendo mantido uma média.

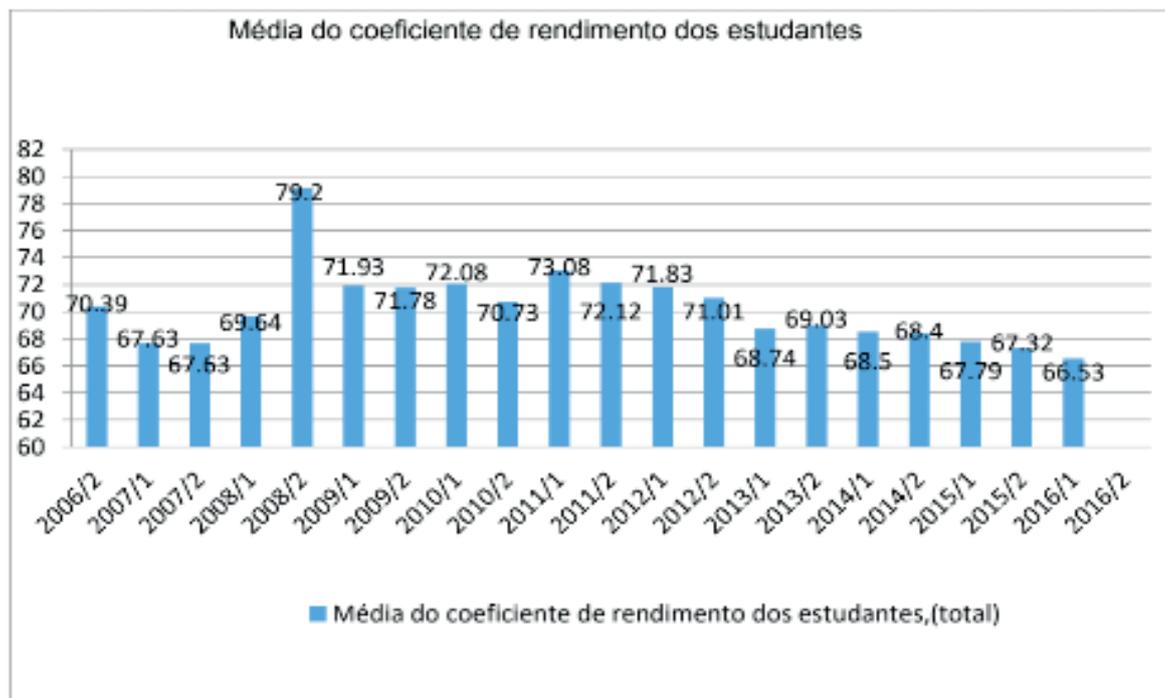


Durantes estes 10 anos de existência do curso obteve-se números significativos de estudantes que abandonam trancaram ou solicitaram transferência. No segundo

semestre de 2012 ao primeiro semestre de 2015 houve um grande registro de trancamento do curso sendo o fato principal o programa Ciências sem Fronteiras, que ofertam aos estudantes a oportunidade de estudar em outro país. Os motivos de abandono poucos foram relatados, sendo alguns problemas pessoais, desistência do curso e muitos sem justificativa. Os pedidos de transferência da instituição são poucos e a partir do primeiro semestre de 2012 não houve nenhum pedido para tal ação.



O coeficiente de rendimento dos alunos no início do curso era bem mais alto do que os valores atuais, ficando sempre na casa dos 70% a partir do segundo semestre de 2012 nota-se uma queda neste valor o que pode-se justificar com a melhoria no corpo docente, sendo estes sempre mestres e doutores, aumentado o nível de exigência diante das avaliações aplicadas aos alunos, o que faz com que estes busquem mais conhecimento além dos muros da instituição .



#### 4 | CONCLUSÃO

Diante dos dados colhidos observa-se que o início do curso é o ponto chave para obter-se um bom andamento no curso, pois a transição de um ensino médio (público ou particular) e cursinho diferem-se muito da vida acadêmica e muitas das vezes o estudante fica perdido no meio de tanta informação.

O projeto de monitoria, que já existe na instituição, deve ser mais divulgado entre os calouros e trabalhado a importância dele para um bom desempenho nas matérias que mais reprovam para que tenhamos uma queda nestes dados de alunos repetentes. Não somente trabalhar sobre esta importância com os calouros, mas também com os veteranos para que se tenha voluntários para ministrar essas aulas, sendo estes recompensados com horas complementares, o que é algumas das vezes os motivos pelos quais estes não conseguem colar grau.

Deixa-se como sugestão o desenvolvimento de um projeto onde se apresenta a instituição aos calouros, mostrando como funcionam seus departamentos, coordenadores, corpo docente, o que são e o que proporcionam as matérias optativas e eletivas, quais os passos para o desenvolvimento de projetos dentro da faculdade e apresentar as empresas Junior, seus membros e suas atividades, para que deste o início do curso o calouro já comece a desenvolver atividades onde ambos, alunos e instituição, só têm a ganhar, para que não sejam alunos que apenas passem pela faculdade e sim deixem uma marca e enriqueçam seu currículo, pois muitos se interessam após a metade do curso e o tempo acaba sendo curto e corrido para realização de trabalhos detalhados.

## REFERÊNCIAS

Alvarenga L. A. L.; Rocha G M.; Pereira A. C.; **Diagnostico do Curso de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto**. COBENGE – XXXIX Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia, Blumenau – SC, 2011. <http://www.abenge.org.br/CobengeAnteriores/2011/sexoestec/art1831.pdf> Acesso em 06 Ago. 2016.

Gontijo, G.M., Stopa, I.S.; Pereira, C.A. **Evasao no curso de engenharia de minas**. COBENGE – XL Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia, Belém – PA, 2012.

Oliveira C. T.; Wiles J. M.; Fiorim P. C.; Dias A. C. G. **Percepções dos Estudantes Universitários sobre a relação Professor-Aluno**. Revista Quadrimestral da Associação Brasileira de Psicologia Escolar e Educacional, SP. Volume 18, Número 2, Maio/Agosto de 2014: 239-246. <http://www.scielo.br/pdf/pee/v18n2/1413-8557-pee-18-02-0239.pdf> Acesso em 06 AGO. 2016

Pereira C. A.; Nogueira C. A.; Rodrigues O. M. S. **A Engenharia de Minas da UFOP e o REUNI. COBENGE Engenharia múltiplos saberes e atuação**, Juiz de Fora - MG, 2014. <http://www.abenge.org.br/cobenge-2014/Artigos/129201.pdf> Acesso em 06 Ago. 2016.

Sales D. S. S.; Machado N. R. S.; Gonçalves P. G.; Nogueira C. F.; Pereira C. A. **Orientação Acadêmica da Engenharia de Minas da Universidade de Ouro Preto**. COBENGE –XLIV Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia, Ouro Preto – MG, 2016.

Fonte de dados – web giz AIX Sistemas – colhidos nos meses de setembro e outubro de 2016.

## ACUMULADORES Pb-ÁCIDO: CONCEITOS, HISTÓRICO E APLICAÇÃO

### Abdias Gomes dos Santos

Universidade Federal de Pernambuco,  
Departamento de Engenharia mecânica Recife-  
PE

### Flávio José da Silva

Universidade Federal de Pernambuco,  
Departamento de Engenharia mecânica Recife-  
PE

### Magda Rosângela Santos Vieira

Universidade Federal de Pernambuco,  
Departamento de Engenharia mecânica Recife-  
PE

**RESUMO:** Os acumuladores do tipo Pb-ácido tiveram sua concepção por volta de 1860 por Planté. Contudo o desenvolvimento de novas tecnologias e o campo de aplicação nesse setor é crescente, o que o torna um tema bastante atual e motivador para novas pesquisas. O presente trabalho teve como objetivo apresentar uma abordagem histórica, conceitual e aplicada de acumuladores do tipo Pb-ácido, visando a divulgação e atualização do tema entre estudantes e pesquisadores de engenharia e áreas afins.

**PALAVRAS-CHAVE:** Acumuladores, Pb-ácido, chumbo, conceitos e aplicações.

**ABSTRACT:** Planté conceptualized Pb-acid accumulators around 1860. The development of new technologies and the field of investment in

this sector is increasing, which becomes a very current and motivating subject for new research. The present work had as objective to present a historical, conceptual and applied approach of accumulators of the Pb-acid type, aiming at the dissemination and updating of the subject among students and researchers of engineering and related areas.

**KEYWORDS:** Accumulators, Pb-acid, lead, concepts and applications.

### 1 | INTRODUÇÃO

Os acumuladores são dispositivos que possuem a capacidade de fornecer/gerar eletricidade, por meio da transformação de energia química em energia elétrica. Ou seja, por meio de reações de óxido-redução um fluxo de elétrons orientado é gerado e conseqüentemente, uma corrente elétrica é obtida [4].

Os acumuladores do tipo Pb-ácido foram desenvolvidos por Planté, que em 1860 anunciou sua invenção à sociedade científica, a qual se baseia até hoje nas reações de oxidação e redução do chumbo, respectivamente, nas formas Pb (nox do Pb=0) e PbO<sub>2</sub> (nox do Pb=+4) passando para a forma de PbSO<sub>4</sub> (nox do Pb=+2), que permite a obtenção da mais alta

força eletromotriz baseada em soluções aquosas [7].

O grande atrativo pelo uso dos acumuladores de Pb-ácido em muitos projetos, tamanhos e tensões, é explicado pelo baixo preço e pela facilidade de fabricação. Ele apresenta alta eficiência de resposta, o que o torna um sistema atraente para o uso em veículos elétricos e armazenamento de energia. Acumuladores tradicionais de placas planas de Pb-ácido apresentam um fornecimento de energia tão elevado, que possibilitam a propulsão de veículos de pequeno e médio porte, e são capazes de fornecer densidades de energia superiores a 40Wh/kg [4,5].

O presente trabalho tem como objetivo apresentar uma abordagem histórica, conceitual e aplicada de acumuladores do tipo Pb-ácido, contribuindo para divulgação desse tipo de material de ampla aplicação industrial, entre estudantes e pesquisadores de engenharia.

## 2 | ACUMULADOR Pb-ÁCIDO – CONCEITOS INICIAIS

Um acumulador consiste em uma ou mais células eletroquímicas interligadas em série ou paralelo dependendo da necessidade de tensão e corrente, onde cada um destes elementos é formado por um conjunto de placas positivas e negativas intercaladas por um separador. Esse tipo de sistema fundamenta-se no estabelecimento de uma elevada força eletromotriz, obtida através da diferença de potencial entre dois eletrodos constituídos pelas interfaces  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$  e  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$  em solução de ácido sulfúrico [1,3,6].

As combinações mais vantajosas de materiais de anodo e catodo são aquelas que são mais leves e dão alta tensão e capacidade de célula. No caso específico de um acumulador Pb-ácido, as placas positivas são constituídas de dióxido de chumbo ( $\text{PbO}_2$ ), já as placas negativas de Pb metálico e o eletrólito é uma solução aquosa de ácido sulfúrico. No processo de descarga de um acumulador, os materiais constituintes de ambas as placas se transformam em sulfato de chumbo e água.

A Figura 1 apresenta um esquema de uma célula que representa o caminho dos íons sulfato e elétrons no circuito de um acumulador Pb-ácido [1,3].

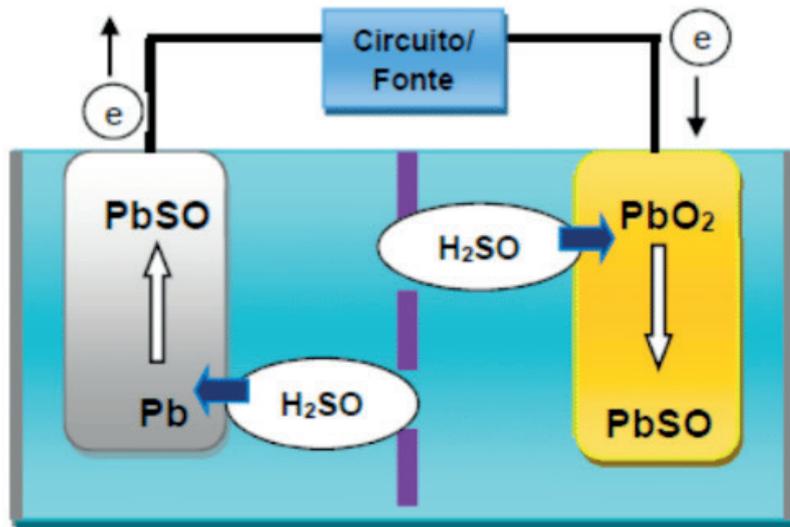


Figura 1. Esquema do deslocamento dos elétrons numa célula Pb-ácido.

Fonte [3].

### 3 | CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA E APLICABILIDADE

Os acumuladores práticos de Pb-ácido tiveram um atrativo científico a partir das pesquisas e invenções de Raymond Gaston Planté, em 1860.

No método de fabricação de Planté, duas longas tiras de folha de chumbo e camadas intermediárias de pano espesso foram enroladas em espiral e imersas em uma solução de cerca de 10% de ácido sulfúrico conforme mostrado na Figura 2 (a). As primeiras células tinham pouca capacidade, uma vez que a quantidade de energia armazenada era função da camada de dióxido formado por corrosão da folha de chumbo (eletrodo positivo), e da rugosidade formada na outra folha (por ciclagem) para formar uma maior área superficial (eletrodo negativo) [5,7,9].

As células primárias (não sofrem ciclagem, apenas descarrega) foram utilizadas por Planté como fontes de energia para esta formação. Ele observou que a capacidade foi acrescida à medida que a camada de corrosão crescia, e conseqüentemente, também aumentavam a quantidade de material ativo nas folhas de substrato e a área superficial [5,7,9].

Por volta de 1870, os geradores eletromagnéticos tornaram-se disponíveis para Planté, e, por essa altura. O dínamo Siemens (Figura 2(b)) começou a ser instalado em usinas elétricas centrais. Os acumuladores de chumbo-ácido encontraram um mercado precoce para fornecer nivelamento de carga e aumentar a média dos picos de demanda. Os acumuladores eram carregados na madrugada quando o consumo elétrico era menor, semelhante ao procedimento atualmente planejado para sistemas modernos de armazenamento de energia [7,9]. Subseqüentemente aos primeiros desenvolvimentos de Planté, foram realizadas numerosas experiências para acelerar o processo de formação e revestir a folha de Pb com óxidos de Pb, em uma placa de Pb pré-tratada pelo método de Planté.

O maior sistema de armazenamento de energia do mundo foi concluído no fim de 1988, um acumulador de 40GWh, localizado em Chino na Califórnia.

O sistema era composto por células individuais de chumbo-ácido de tamanho industrial como apresentado na Figura 2 (c), com conexões em série e paralelo, obtendo assim, 10 MW de energia entregue na rede de serviços públicos em 2000 V e 8000 A por 4 horas sempre que solicitado. A conversão AC para DC faz parte de uma eletrônica integrada no sistema. No outro extremo, pequenas células individuais e acumuladores de chumbo-ácido estão agora disponíveis com conexões rápidas para uso em pequenos eletrodomésticos e aplicações eletrônicas [5].

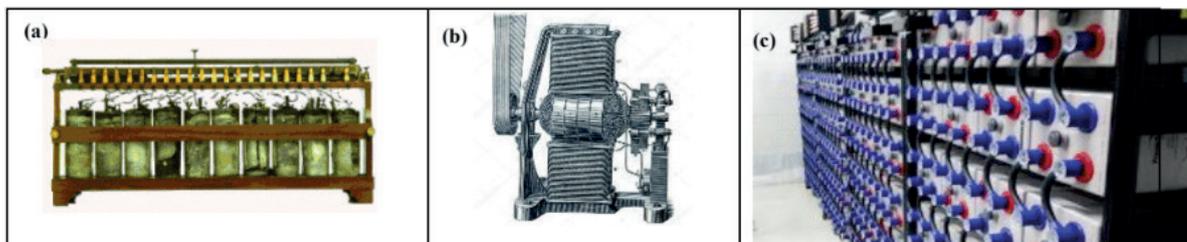


Figura 2. (a) Acumulador de Gaston Planté; (b) Dínamo de Siemens; (c) acumulador estacionário.

Fonte: [3,9]

A aplicabilidade dos acumuladores vai desde o acionamento dos motores de partida a motores movidos à combustão; ferramentas elétricas; sistemas de iluminação e emergência; tracionamento de sistemas transporte de pequeno e médio porte, dentre outros [2,3,5]. No Quadro 1 são apresentados os principais tipos de acumuladores do tipo Pb-ácido e sua aplicação tecnológica.

Tipo de Acumulador	Função/Aplicação
SLI (Start, Lighting and Ignition)	Fornecer energia de ignição em motores de partida de automóveis propelidos à combustão interna e manter a iluminação e acessórios do automóvel com o motor do mesmo desligado por um período de tempo.
Força Motriz ou tracionário	Propelir o veículo elétrico de baixa autonomia (Electric vehicles- EV), como exemplo: as empilhadeiras, carros de golf, veículos pequenos de transporte de cargas.
Estacionário	Funcionam para fornecer energia quando a energia principal é interrompida. Ampla aplicação nas áreas de telecomunicações; sistemas de energia ininterrupta (UPS); operação de comando e controle; luz de emergência e segurança.

Quadro: Tipos de Acumuladores Pb-ácido e suas aplicações.

Atualmente, visa-se uma abordagem para o design de acumuladores Pb-ácido do tipo bipolar (tecnologia tipo capacitor de filme fino), projeto este que ainda está em desenvolvimento, e com o qual se espera obter acumuladores de alta energia,

densidade de energia e vida útil. Os problemas que impedem esse design de uso comercial em grande escala, relacionam-se à disponibilidade de um material bipolar eletronicamente condutor, não poroso a íons, de baixo custo e estável contra materiais ativos positivos e negativos[8].

#### 4 | MONTAGEM DO ACUMULADOR

Os acumuladores de Pb-ácido são obtidos a partir da montagem de várias subpartes. A Figura 3(a) mostra um exemplo de um acumulador do tipo SLI, com todas as suas partes constituintes. O processo de montagem do acumulador ocorre pela montagem das células e a comunicação dessas células com o meio externo. A montagem da célula se dá pela intercalação das placas, que são separadas, conforme esquema apresentado na Figura 3 (a). Todas as placas de mesma polaridade são conectadas pela região denominada “orelha”, por meio de um elemento chamado strap. A união entre células ocorre através da ligação entre os straps de células distintas, conforme pode ser visto no detalhe da Figura 3(b). A união paralela garante a somatória das tensões entre células, mantendo a mesma corrente. Os straps das células dos extremos são unidos a terminais, permitindo assim a ligação entre o meio externo e o interior do acumulador [3,8]. No interior das células, o eletrólito serve como via expressa para condução iônica entre as placas de diferentes polaridades, permitindo assim, o fechamento do circuito [10].

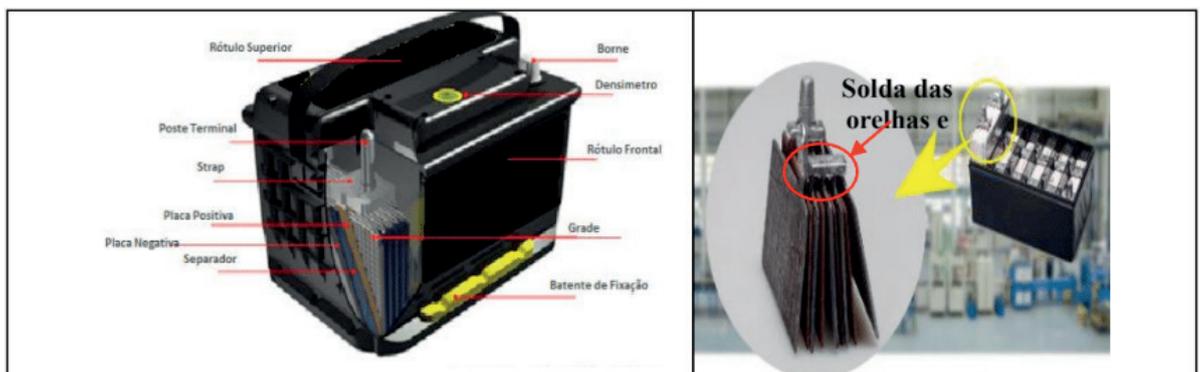


Figura 3. (a) Componentes de um acumulador Pb-ácido tipo SLI; (b) Detalhe da união de placas.

Fonte: [Adaptado de 8 ]

#### 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se afirmar, que apesar dos primeiros acumuladores Pb-ácido terem sido desenvolvidos por volta de 1860, por Planté, observa-se que a evolução desses tipos de dispositivo e sua aplicação permanece crescente ao longo do tempo. Seja sua aplicação na área automotiva ou em outras áreas tecnológicas, o uso de acumuladores é bastante presente, principalmente devido às suas características funcionais de alta

eficiência de produção energética e custos operacionais mais baixos, comparado a outras tecnologias. Nesse sentido, pode-se afirmar que o estudo de acumuladores Pb-ácido, apesar da solidez tecnológica desenvolvida até o momento, ainda há um vasto campo para ser explorado por estudantes e pesquisadores, por meio do desenvolvimento de novas tecnologias e aplicações industriais, dentre as quais destaca-se o design de acumuladores Pb-ácido do tipo bipolar.

## REFERÊNCIAS

- [1] ALKIRE R.D., KOLB D.M., “**Advanced in electrochemical sciences and engineering**”, 8ed, The Netherlands- Wiley interscience, New York - 2003.
- [2] DANIEL. C., BESENHARD. J.O., “**Handbook of battery materials**”, second, completely revised and enlarged edition, Wiley-VCH verlag GmbH 1 Co. KGaA, Boschstr.12,69469 Weinheim, Germany 2011.
- [3] DOS SANTOS. A.G., “**Desenvolvimento e caracterização de ligas de chumbo visando aplicação em Acumuladores industriais do tipo chumbo-ácido**”, Dissertação de Mestrado. UFPE, Recife, Brasil, - 2018.
- [4] LINDEN, D., REDDY. T.B., “**Handbook of batteries, 3ed**”, The McGraw-Hill Companies, Inc - 2002.
- [5] RAND, D.A.J., MOSELEY. P.T.,GARCHE.J.,PARKER. C.D., “**Valve regulated lead-acid batteries**”, 1ed, The Boulevard, Langford lane, Kidlington, Oxford, Elsevier - 2004.
- [6] SANHUEZA. A.E.C., “**Desenvolvimentos na indústria de acumulação de energia em baterias chumbo-ácido**”: Processos alternativos de recuperação de chumbo, Tese de D.Sc., UNESP, Bauru, SP, Brasil, 2007.
- [7] PAVLOV, D., “**Lead-Acid Batteries science and technology, 1ed**”, The Netherlands- The Boulevard, Langford lane, Kidlington, Oxford, Elsevier - 2011.
- [8] QUEIROZ, M.B., “**Estudo comparativo da corrosão em grades utilizadas em baterias de chumbo-ácido, formadas em processos de fundição e laminação**”, Tese de D.Sc., UAEQ/UFCG, Campina Grandes, PB, Brasil, 2014.
- [9] SCHMIDT, “**Gaston Planté and his invention of the lead-acid battery – The genesis of the first practical rechargeable battery**” Journal of Power Sources, v. 195, pp. 4424 -4434, Jul 2016.
- [10] WERTZ. J.A., CLOUGH. T.J., “**Development of advanced lead acid batteries for electric vehicles. The use of additives to increase performance and extend life. I. AGM cells**” Conference: Battery Conference on Applications and Advances, Agu 2002.

## ANÁLISE PRELIMINAR DA APLICABILIDADE DA SEPARAÇÃO BASEADA EM SENSORES EM MINA DE CALCÁRIO DE CAÇAPAVA DO SUL (RS)

### **Evandro Gomes dos Santos**

Universidade Federal do Pampa, Laboratório de Tratamento de Minérios (LATRAM)  
Caçapava do Sul – RS

### **Régis Sebben Paranhos**

Universidade Federal do Pampa, Laboratório de Tratamento de Minérios (LATRAM)  
Caçapava do Sul – RS

### **Carlos Otávio Petter**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM)  
Porto Alegre – RS

### **Aaron Samuel Young**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM)  
Porto Alegre – RS

### **Moacir Medeiros Veras**

Instituto Federal do Amapá; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM)  
Macapá – AP; Porto Alegre – RS

**RESUMO:** O presente trabalho visa avaliar o efeito da seleção de minério de calcário através da utilização de sensores de raios-X e câmera CCD. A coleta de amostras foi realizada na saída do britador primário, a uma granulometria entre 3 e 6” (76-152mm). Foram colhidas 17 amostras, buscando abranger todas as variantes de minério e estéril atualmente em extração.

Visando uma primeira caracterização, as amostras foram lavadas e submetidas à análise em espectrômetro de fluorescência de raios-X. Os testes de separação foram realizados em *sorter* instalado na UFRGS, fabricado pela empresa Comex. O mesmo é composto de uma esteira transportadora, um grupo de sensores, um sistema de processamento de dados e um sistema pneumático responsável pela separação. Para este artigo, foram utilizados apenas as técnicas de raios-X e câmera CCD. Como resultados, quando utilizado o sensor de raios-X, de um total de 12,2 kg de amostra, 10,5 kg foram separados e enviados ao produto final, e 1,7 kg foram enviados ao rejeito. Porém, na fração descartada como rejeito teve-se 35,3% produto, enquanto no produto quase 7% era estéril. Quando utilizada a câmera CCD, obteve-se 100% de aproveitamento da fração minério e 100% de descarte da fração estéril. Importante destacar que se trata apenas de um estudo preliminar de análise da viabilidade de implantação de sistema de *sorting* automático. Entretanto, estes resultados preliminares obtidos com a utilização de ambos os sensores foram considerados satisfatórios.

**PALAVRAS-CHAVE:** calcário, separação baseada em sensores, classificação.

**ABSTRACT:** This work seeks to evaluate the effect of the sorting of limestone ores through

the use of X-ray and CCD camera sensors. Collection of the 17 samples used for this study was performed after primary crushing at a size range between 76 and 152 mm (3 to 6"). Sampling was intended to represent all of the possible variations of the ore and waste currently being extracted. For initial characterization, samples were washed and subjected to analysis by a handheld X-ray fluorescence spectrometer. Sensor based sorting tests were performed at the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS) using a COMEX lab sorter. The lab sorter is comprised of a conveyor belt, mounted sensors, a data processing system, and a pneumatic flap system for the physical separation of the samples. Results of the X-ray separation showed that of the 12.2 kg of samples, 10.5 kg were sorted into product and only 1.7 kg were separated as waste. However, in the fraction discarded as waste, it was 35.3% product, while in the product almost 7% was waste. When using the CCD camera, 100% of the ore fraction and 100% of the waste fractions were considered to be sorted correctly. While it is important to note that this is only a preliminary study analyzing the viability of implementation of the automatic sorting system, these preliminary results obtained with the use of both sensors were considered satisfactory.

**KEYWORDS:** limestone, sensor-based separation, sorting.

## 1 | INTRODUÇÃO

A mineração de calcário no município de Caçapava do Sul (RS/Brasil), teve seu início em meados do século XX e hoje representa uma das mais importantes atividades industriais da região. Conforme citado por SAMPAIO & ALMEIDA (2005), a extração e comercialização de calcário está presente em todo o mundo, sendo este mineral responsável por uma parcela que vai de 1% a 3% da crosta terrestre, com uma grande gama de aplicações.

A utilização do minério extraído em Caçapava do Sul restringia-se, inicialmente, à fabricação de cal para construção civil, tendo um processo de lavra inteiramente manual. A partir da década de 1950, o advento do emprego de calcário moído como corretivo de acidez do solo e o aumento da demanda por matéria prima à realização de grandes obras civis fez com que os processos de extração e beneficiamento do minério se modernizassem. Embora a indústria estudada responda por 70% da produção de calcário corretivo de solo e 25% do mercado estadual da cal (SILVA, 2009), a catação manual ainda integra sua rota de processo do beneficiamento.

A tecnologia automatizada de seleção de materiais tem suas primeiras pesquisas registradas em meados do século XX, no entanto, somente a partir da década de 1980, com o desenvolvimento de processadores de maior monta, é que se tornou possível sua utilização na prática (PRETZ, 2012). Hoje, métodos de medição através de sensores são utilizados para classificar diversos tipos de materiais, utilizando sistemas de medição que reconhecem contraste entre cor, forma, densidade etc. Segundo SALTER & WYATT (1991), a utilização da separação baseada em sensores

(SBS) pode resultar em diversos benefícios como a redução de custos de capital operacional e de transporte e o aumento da recuperação no beneficiamento. Neste sentido, o presente trabalho visa avaliar o efeito da seleção de minério de calcário através dos sensores por transmitância de raios-X e câmera CCD.

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Amostras

A coleta de amostras de calcário foi realizada no minério ROM saído do britador primário. A granulometria do material vai de cerca de 3” a 6” (76 a 152 mm). As características de formação das ocorrências de calcário na região de Caçapava do Sul são bastante particulares, devido à grande gama de processos geológicos a que foram submetidas. Este fator torna a amostragem uma tarefa complexa, tendo em vista a série de litotipos encontrados intercalados ao corpo de minério (pelitos, granitos, intrusões máficas). A coloração do minério também é variável, contemplando tonalidades de branco, cinza e rosa.

Ao todo, foram colhidas 17 amostras, buscando abranger, da forma mais coerente possível, todas as variantes de minério e estéril existentes. As amostras foram lavadas e submetidas à análise em espectrômetro de fluorescência de raios-X portátil, donde foi gerada tabela contendo os percentuais de diversos elementos químicos. O equipamento utilizado é fabricado pela Bruker Corporation, modelo S1 TURBOSD.



Figura 1: amostra de calcário sendo analisada em espectrômetro de fluorescência de raios-X

Para cálculo dos valores de PN (poder de neutralização), que indica a capacidade potencial do corretivo de neutralizar a acidez do solo, foi utilizada a seguinte equação (PRIMAVESI & PRIMAVESI, 2004):  $\%ECaCO_3 = (\%CaO \times 1,79) + (\%MgO \times 2,48)$ . Onde:  $\%ECaCO_3$  é o PN e 1,79 e 2,48 são os índices de capacidade de neutralização relativa ao  $CaCO_3$  desses óxidos. Vale ressaltar que este método de cálculo do PN tende a superestimar os valores calculados, porém, como este se trata de um estudo preliminar, este possível incremento nos valores foi considerado aceitável.

## 2.2 Equipamento de classificação (sorter)

O *sorter* utilizado é fabricado pela empresa Comex, sendo composto de uma esteira transportadora, um grupo de sensores, um sistema de processamento de dados e um sistema pneumático responsável pela separação (Figura 2). O equipamento dispõe de três tipos de sensores: laser, câmera CCD (charge-coupled device) e por transmitância de raios-X (DE-XRT). Considerando que o objetivo do presente trabalho era realizar uma separação baseada em características químicas e não de forma, adotaram-se somente os sensores CCD e de raios-X.

Na utilização de qualquer um destes sensores, as amostras são colocadas na esteira que alimenta o equipamento, pela qual são conduzidas até a zona de detecção. Normalmente, a proporção da diferença entre a partícula maior e a menor deve ser de, no máximo, 3:1 (ERGÜN et al., 2012). Chegando a este ponto, através de um software próprio, os dados obtidos na leitura das amostras com o sensor escolhido são processados e então é feita a calibração do equipamento. Nesta calibração ficam definidos os parâmetros que caracterizarão produto e rejeito, ou seja, a fração de material que terá passagem livre ao chegar às válvulas pneumáticas e a que será separada.

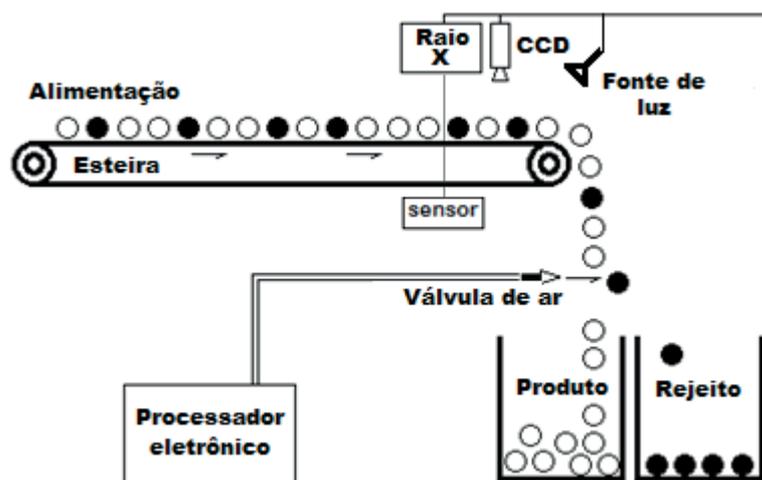


Figura 2: esquema simplificado de funcionamento do *sorter*.

A identificação das amostras através do sensor por transmitância de raios-X se dá pelo reconhecimento da densidade atômica das partículas. Parte-se do princípio que diferentes densidades representam diferentes classes de materiais a serem separados (JONG & DALMIJN, 2003). O software implantado no equipamento cria falsas-cores baseadas na interação entre os raios-X e o material em identificação, a partir das quais são geradas imagens utilizadas na calibração.

O sensor ótico trabalha dentro da faixa do visível (comprimentos de onda entre 390 e 780 nm). Este sensor converte as intensidades de luz captadas em sinais mensuráveis eletronicamente (HOLST & LOMHEIM, 2011). Nesta imagem, através dos parâmetros RGB (*red, green and blue*), é possível se detectar os contrastes entre diferentes materiais e realizar-se a calibração do equipamento.

Após cada teste realizado, as amostras foram retiradas do equipamento, já separadas em frações, e pesadas, de modo a que se gerassem tabelas com o balanço de massas obtido. O processamento destes dados se deu em planilha eletrônica Excel.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como primeiro resultado obtido com as amostras, tem-se a Tabela 1. Nesta tabela apresentam-se dados das amostras obtidos a partir de análise com espectrometria de raios-X. Optou-se por apresentar somente os valores que vogam no cotidiano das operações de lavra (amarelo), destes, ainda, o parâmetro obtido mais utilizado é o PN (verde), que rege o destino a ser dado a cada material na durante a seleção na lavra. Para fins deste estudo, foram considerados com rejeito amostras com PN inferior a 69 %ECaCO<sub>3</sub>.

ID	Classe	Descrição	Kg	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	PN
1	Produto	Calcário rosa	0,617	7,54	20,40	40,20	122,55
2	Produto	Calcário misto	0,616	9,67	22,45	36,90	121,73
3	Rejeito	Metabasito	0,478	84,50	1,79	2,92	9,67
4	Produto	Calcário branco	0,699	0,83	21,90	40,10	126,09
5	Produto	Calcário rosa	0,684	0,00	12,00	44,60	109,59
6	Produto	Calcário misto	0,801	0,00	24,40	45,40	141,78
7	Produto	Calcário branco	0,624	2,52	25,70	43,50	141,60
8	Produto	Calcário rosa	0,669	0,00	12,50	21,60	69,66
9	Produto	Calcário cinza	0,884	0,00	7,01	52,70	111,72
10	Rejeito	Granito	0,610	65,50	4,78	2,80	16,87
11	Produto	Calcário branco	0,485	3,32	28,80	43,60	149,47
12	Produto	Calcário misto	0,587	28,00	18,40	33,90	106,31
13	Produto	Calcário misto	0,682	13,70	25,00	35,70	125,90
14	Produto	Calcário misto	1,416	1,90	14,90	38,80	106,40
15	Produto	Calcário rosa	0,625	5,99	22,50	68,00	177,52

16	Rejeito	Diabásio	0,661	42,10	19,20	0,83	49,10
17	Produto	Calcário cinza	1,012	3,59	24,20	58,20	164,19

Tabela 1: resultado de análise das amostras de calcário e estéril obtidas com espectrofotômetro de raios-X manual.

Para calibração do equipamento de separação, portanto, adotou-se o critério supracitado, buscando-se separar as amostras de números 3, 10 e 16 das restantes (Figura 3). Estas amostras, além de apresentarem PN inferior aos valores mínimos definidos para minério, ainda apresentam elevados valores de  $\text{SiO}_2$  e baixos índices de CaO e MgO, o que as desqualifica à fabricação dos produtos finais.



Figura 3: amostras posicionadas no interior do *sorter*, na zona de detecção, durante calibração.

Conforme citado anteriormente, este processo foi testado em dois tipos de sensores: ótico e de raios-X. A Tabela 2 abaixo mostra os resultados obtidos com o sensor de raios-X.

	Calcário		Estéril		Total
	Kg	%	Kg	%	Kg
<b>Alimentação</b>	10,4	85,6%	1,8	14,4%	<b>12,2</b>
<b>Produto</b>	9,8	93,3%	0,7	6,7%	<b>10,5</b>
<b>Rejeito</b>	0,6	35,3%	1,1	64,7%	<b>1,7</b>

Tabela 2: resultados obtidos na separação a partir da utilização do sensor de raios-X.

Como se pode visualizar, o *sorter* foi alimentado com um grupo de amostras de peso total igual a 12,2 kg. Após a triagem do material, 10,5 kg foram separados como sendo produto e 1,7 kg como rejeito. No entanto, considerando a massa de cada parcela, na fração descartada como rejeito (1,7 kg) 35,3% é produto, enquanto no produto (10,5 kg) quase 7% é estéril. Este resultado mostra uma separação razoavelmente eficaz na porção produto, mas uma triagem ineficiente do rejeito, que poderia gerar um desperdício vultuoso considerando valores reais de produção na

indústria (Figura 4).



Figura 4: amostras retiradas do sorter após processo de triagem através de raios-X.

Note-se a presença de calcário branco junto ao rejeito (bandeja superior) e diabásio de coloração negra junto ao produto (bandeja inferior).

Uma das possibilidades levantada para explicar tal baixo desempenho, obtido inicialmente, é o fato de as amostras terem um formato heterogêneo (embora dentro da variação limite de 3:1). Este formato cria, em determinados pontos, uma falsa impressão de alta densidade devido à espessura da amostra, assim, pode ocorrer de amostras espessas, de baixa densidade, tornarem-se iguais a amostras finas de densidade alta. Esta hipótese fica visível, também na Figura 4, onde se pode observar na bandeja superior o tamanho da amostra de calcário (cor branca) em relação às amostras de estéril (cores rosa e preta).

Passando-se ao segundo teste, o mesmo grupo de amostras foi submetido a análise através de sensor ótico (câmera CCD). Os resultados obtidos são apresentados a seguir (Tabela 3):

	Calcário		Estéril		Total Kg
	Kg	%	Kg	%	
<b>Alimentação</b>	10,4	85,6%	1,8	14,4%	<b>12,2</b>
<b>Produto</b>	10,4	100,0%	0,0	0,0%	<b>10,4</b>
<b>Rejeito</b>	0,0	0,0%	1,8	100,0%	<b>1,8</b>

Tabela 3: resultados obtidos na separação a partir da utilização do sensor ótico (câmera CCD)

É notável, analisando os dados, a alta eficiência alcançada com a utilização da câmera CCD, obtendo-se 100% de aproveitamento da fração minério e 100% de

descarte da fração estéril (Figura 5). Na mesma imagem, é observável a similitude existente entre a amostra de granito rosado (bandeja superior) e amostras de calcário rosa (bandeja inferior). Este resultado, de certa forma, trouxe surpresa, pois se imaginava que a existência de cores tão semelhantes pudesse trazer dificuldades à classificação através de sensor de ótica.



Figura 5: amostras retiradas do sorter após processo de triagem através sensor ótico (câmera CCD). Nota-se a presença de unicamente rejeito na bandeja superior e unicamente produto na bandeja inferior.

#### 4 | CONCLUSÕES

Levando-se em conta que se trata de um estudo preliminar (pode ser considerado como etapa de calibração) de análise da viabilidade de implantação do sistema de separação automática, os resultados obtidos nos testes com a utilização de ambos os métodos se mostraram satisfatórios. Merece destaque o método ótico, que apresentou 100% de eficiência.

A questão da utilização do sensor de raios-X, como já foi discutida, merecerá atenção na sequência dos estudos, pois se pôde perceber que a granulometria e forma das amostras influem de forma expressiva nos resultados da triagem.

Para continuidade do trabalho, incrementando a confiabilidade do mesmo, um maior número de amostras deverá ser analisado, buscando garantir que a maior parte possível das combinações litológicas seja estudada. Também, devem ser realizados testes com material de granulometria menor, na tentativa de sanar o problema levantado em relação às falsas densidades encontradas com o raio-X, podendo, assim, elevar a eficiência do método.

#### 5 | AGRADECIMENTOS

Às Universidades Federal do Pampa (Unipampa) e Federal do Rio Grande do Sul

(UFRGS), que, junto ao projeto Re-Maud, tornaram possível a realização do presente estudo.

À empresa Dagoberto Barcellos S/A, pela cedência de sua área industrial para realização do presente trabalho e o fornecimento de todos os subsídios necessários.

## REFERÊNCIAS

ERGÜN, L., Ş., GÜLSOY, Ö., Y., GÜLCAN, E. **Optical Sorting of Iron and Chromite Ores**. In: Sensor-Based Sorting, International Conference and Exhibition, 2012. Alemanha, RWTH Aachen University. CD Sensor-Based Sorting, 2012.

HOLST, G. C., LOMHEIM, T., S. **CMOS/CCD Sensors and camera systems**. JCD publishing, Winter Park, 2º ed., 2011.

JONG, T., DALMIJN, W. **Dual energy X-ray transmission imaging: applications in metal processing**. In: EPD Congress, M. E. Schlesinger, 2003.

SILVA, J. O. **Perfil do calcário**. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral - SGM - Ministério de Minas e Energia – MME. Brasília, 56 pp., 2009.

PRETZ, T., **Preface**. In: Sensor-Based Sorting, International Conference and Exhibition, 2012. Alemanha, RWTH Aachen University. CD Sensor-Based Sorting, 2012.

PRIMAVESI, A. C., PRIMAVESI, O. **Características de corretivos agrícolas**. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2004. 28p. Embrapa Pecuária Sudeste. Documentos, vol. 37.

SALTER, J. D., WYATT, N.P.G. **Sorting in the minerals industry: past, present and future**. Minerals engineering, vol. 4, pp. 779-796, 1991.

SAMPAIO, J. A., ALMEIDA, S. L. M., 2005. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. CETEM, Rio de Janeiro, 350 pp.

## DESEMPENHO DE REAGENTES NA FLOTAÇÃO COLETIVA DE SULFETOS DE UM REJEITO AURÍFERO PARAIBANO

### Marcelo Rodrigues do Nascimento

Instituto Federal da Paraíba – *campus* Campina Grande, Laboratório de Flotação  
Coordenação de Ciência Exatas e da Natureza  
e-mail: marceloquimica@gmail.com

**RESUMO:** Os processos de produção de metais geram resíduos que, em função de sua natureza, composição e disposição podem impactar, em maior ou menor grau, trazendo, inclusive custo financeiro adicional. A situação ideal para a atividade mineral é que o produto da lavra seja integralmente aproveitado. Quando os rejeitos contêm muitos minerais de interesse econômico, significa que os procedimentos utilizados no beneficiamento não foram bons, caracterizando o que se chama: baixa recuperação. Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo aplicar a flotação coletiva de sulfetos em um rejeito de Minério Aurífero Paraibano, visando a etapa hidrometalúrgica. Foram testados reagentes de duas renomadas marcas multinacionais, buscando definir quais propriedades químicas são relevantes na recuperação do ouro. A amostra utilizada é conhecida como *curimã* (rejeito da amalgamação, contendo teor de ouro considerável). Nos testes de flotação foram mantidos constantes parâmetros importantes, como: porcentagem de sólidos (15%), pH (10-11),

tempo de acondicionamento total (10 minutos), tempo de flotação (5 minutos), velocidade de agitação (800 rpm) e vazão de ar (5 L/minuto). Os resultados referentes às concentrações de **Au**, **As** e **S** foram obtidos pelas técnicas: *Fire Assay*, ICP OES/MS e Infravermelho – LECO e o Balanço de Massa dos testes, mostram enriquecimento no teor de ouro entre 3 e 4,5 vezes. As propriedades químicas afetam diretamente os resultados de recuperação, por exemplo; o caráter iônico dos surfactantes, em função de seus grupos orgânicos; isômeros dos tradicionais reagentes comerciais e, as faixas de pH de suas soluções, que podem ser bem distintas (predominantemente ácidas para alguns e alcalinas para outros).

**PALAVRAS-CHAVE:** resíduos de minérios auríferos, flotação coletiva de sulfetos, caracterização química.

**ABSTRACT:** Metals production processes generate waste that, due to their nature, composition and disposition can impact, with greater or lesser degree, bringing, including additional financial cost. The ideal situation for the mineral activity is that mining product is fully utilized. When the tailings contain many minerals of economic interest, it means that the procedures used in the processing were not good, characterizing what is called: low recovery. Thus, the present work has the

purpose applying the sulfides collective flotation in a Paraíba Auriferous waste ore, aiming at the hydrometallurgical stage. Reagents of two renowned multinational brands were tested to determine which chemical properties are relevant to gold recovery. The sample used is known as *curimã* (amalgamation waste, containing considerable gold content). In the flotation tests important parameters were maintained constant, such as: solids percentage (15%), pH (10-11), total packing time (10 minutes), flotation time (5 minutes), stirring speed (1000 rpm) and air flow (5 L / minute). The results for Au, As and S concentrations were obtained by the techniques: Fire Assay, ICP OES / MS and Infrared - LECO and mass balance tests, show enrichment in the gold content between 3 and 4.5 times. The chemical properties directly affect the recovery results, for example; the ionic surfactants character, due to their organic groups; isomers of the traditional commercial reagents, and the pH ranges of their solutions, which may be quite distinct (predominantly acidic to some and alkaline to others).

**KEYWORDS:** waste auriferous ores, sulphide collective flotation, chemical characterization.

## 1 | INTRODUÇÃO

O ouro é um metal que ocorre na crosta terrestre normalmente em sua forma nativa, podendo também estar incluso ou associado à matriz de sulfetos como a pirita, arsenopirita, pirrotita e outros materiais como carbonatos, silicatos e óxidos (caso dos minérios auríferos paraibanos). Relativamente raro, é encontrado em concentrações baixas (1 a 20 ppm), o que torna a exploração, amostragem, análise e processamento de minérios auríferos bastante complexos. Na região de Manaíra e Princesa Isabel – PB, o ouro está contido primeiramente nos interstícios dos cristais de pirita e depois, recristalizado nos espaços vazios intercristais, nas fraturas do quartzo e da própria pirita e em cavidades. Com referências aos teores de ouro verifica-se que os mesmos, apesar de aparentemente baixos, com média de 3,65 g/ton [1, 3].

O ouro em sua forma pura é naturalmente hidrofílico, mas na maioria das vezes ele se encontra na natureza associado a outros minerais, geralmente sulfetos, e isso o torna hidrofóbico. Vale destacar que por estar muitas vezes associados a esses sulfetos, no Brasil a flotação de ouro pode ser tratada como flotação de sulfetos para ocorrer essa separação são utilizados coletores, onde é necessário a presença de um ativador para que esses sulfetos sejam coletados pela fase do ar, logo após é necessária a obtenção de uma espuma que visa facilitar a cinética de interação da partícula.

A utilização da flotação em minérios de ouro é viável pelo fato da visível dificuldade de sua separação seletiva entre ouro e sulfetos. Os coletores mais comumente empregados na flotação de ouro associado a sulfetos são os xantatos e ditiofosfatos, que coletam de forma não seletiva tanto o ouro quanto os sulfetos.

Atualmente, a flotação é o processo dominante no tratamento de quase todos

os tipos de minérios, devido à sua grande versatilidade e seletividade. Permite a obtenção de concentrados com elevados teores e expressivas recuperações, mesmo se for aplicada no beneficiamento de minérios com baixo teor e granulometria fina apresentando como vantagens a ampla aplicabilidade por ser uma técnica de natureza físico-química, teoricamente, podendo ser usada em qualquer situação. Garante maior precisão na separação, o que se pode, por exemplo, alterar a densidade de um mineral. Apresenta maior tolerância aos finos, pois à medida que diminui o tamanho das partículas, as diferenças nas propriedades físicas vão perdendo a importância de modo a dificultar cada vez mais a separação e as propriedades superficiais crescem progressivamente. Além desses fatores, ela apresenta também a possibilidade de produção em larga escala, sendo apropriado o seu uso nas maiores usinas de beneficiamento [2, 4-9].

O presente trabalho tem como objetivo principal aplicar a flotação como etapa de concentração do teor de ouro em um rejeito de Minério Aurífero, oriundo dos Municípios de Manaíra, São José de Princesa e Princesa Isabel – PB. Para atingir o objetivo geral foram realizadas as seguintes ações: (i) Coletou-se as amostras, *in loco*, após visitas aos garimpos; (ii) beneficiou-se as amostras usando as técnicas de Cominuição (britagem e moagem) e Classificação Mineral (peneiramento); (iii) realizou-se testes de flotação para otimizar os parâmetros operacionais (concentrações dos reagentes, pH, tempo e porcentagem de sólidos) utilizando coletores e espumantes convencionais; (iv) Realizou-se Análise Química Elementar, via ICP (*Fire Assay*), para determinação dos teores de ouro, em ppm, As e S, em %, nos concentrados finais. Por fim, (v) flotou-se as amostras de minérios auríferos, utilizando 10 coletores e 02 espumantes de duas marcas renomadas de prestígio internacional, a partir dos parâmetros otimizados;

A área de estudo está localizada no extremo sudoeste do estado da Paraíba e totalmente inserida no município de São José de Princesa. O acesso ao local poderá ser feito partindo de João Pessoa pela Br-230 até o município de Patos, em seguida pela BR-110 até a cidade de Teixeira, daí então pela PB-306 até Princesa Isabel, prosseguindo pela PB-374 chega-se ao município de Manaíra e na sequência se desloca por estrada carroçável percorrendo aproximadamente 10 km chegando ao garimpo na zona rural de São José de Princesa.

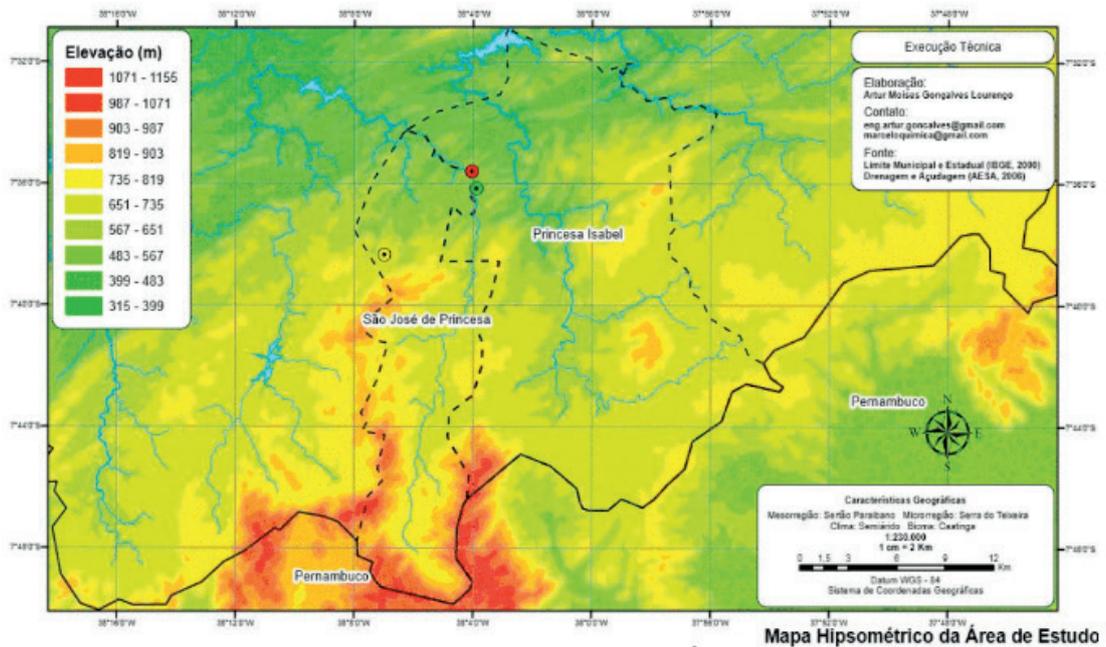


Figura 01 – Mapa de Localização da Área Estudada

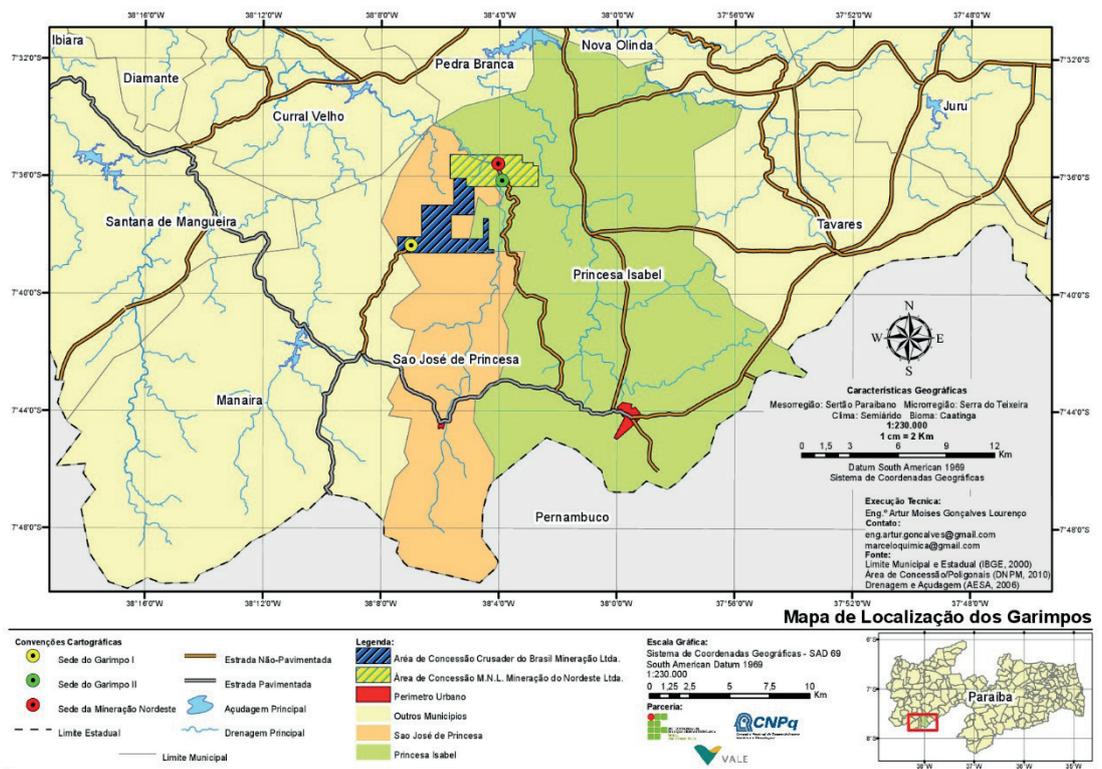


Figura 02 – Mapa de Localização dos Garimpos

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

Os primeiros experimentos de flotação foram realizados em uma célula de Flotação de Laboratório MacDarma modelo D-12 (Figura 03), que possui uma cuba nominal de 3,0 L e utiliza o ar ambiente para gerar as bolhas no processo de flotação, onde este é captado através de um registro projetado, não necessitando uma fonte

externa de ar. O controle do pH com NaOH é monitorado por meio de um pH-metro da marca HANNA. As frações flotadas e não-flotadas são filtradas a vácuo e, após secas em estufa, 105 °C, desaglomerados e medidos, utilizando uma balança analítica, com resolução de 0,0001g. Para cada condição experimental, esse procedimento foi repetido cinco vezes e as massas de concentrado e rejeito (frações flotadas e não-flotadas) foram então, sendo acumuladas, separadamente, pesadas e enviadas para análise química.



**Figura 03** – Máquina de Flotação de Laboratório MacDarma modelo D-12, para os Testes de Flotação do Rejeito de Minério Aurífero.

A 1ª flotação (Figura 04), que serviu de referência para se avaliar os reagentes comerciais, foi realizada num concentrado *blend*, caracterizado por FRX (Quadro 01). Para esse teste, utilizou-se reagentes químicos já conhecidos da literatura, como: os coletores Etil Xantato de Potássio ( $C_2XK$ , ALDRICH) e Ditiocarbamato de sódio ( $C_4H_6N_2S_4Na_2$ , DINÂMICA) nas concentrações de 30 e 20g/t, respectivamente. O espumante foi o metil-isobutil-carbinol (MIBC, ALDRICH), além do ativador sulfato de cobre ( $CuSO_4$ , SYNTH), na concentração de 20g/t.



**Figura 04** – Espumas geradas na flotação do concentrado *blend* do rejeito aurífero.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização química das amostras, após ensaios de flotação está na Quadro 01. Pode-se inferir como destaque a concentração de S, pois é geralmente relacionado seu aumento no concentrado com o de ouro, já que se realiza uma flotação coletiva de partículas sulfetadas. Nota-se, também, que o coletor não foi seletivo para o As.

A FRX, conseguiu quantificar ouro no *blend* e na fração que foi flotada. Entretanto, os próximos resultados de concentrados de flotação, foram analisados via *Fire Assay* (ensaio a fogo), seguido da Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente, ICP método mais preciso e, que consegue determinar teores, mesmo até na faixa de poucos ppm.

Espécie Química	<i>Blend</i>	<i>Flotado</i>
Si (%)	30,62	31,70
Al (%)	4,00	3,91
Fe (%)	6,94	12,19
S (%)	0,71	1,23
As (%)	0,84	-----
Au (ppm)	2,94	9,61
Na (%)	0,04	-----
K (%)	1,69	1,11
Rb (%)	0,006	-----
Ca (%)	0,33	-----
Mg (%)	-----	-----
Cu (ppm)	0,04	-----
Ni (ppm)	0,009	-----
Mn (ppm)	0,30	0,43
Ti (%)	0,23	-----
Zr (ppm)	0,009	-----
Zn (ppm)	0,24	-----
Pb (%)	0,77	2,09
P (%)	0,09	-----
Cr (%)	0,04	-----
O (%)	53,09	37,73
SUM (%)	100,00	100,00

Quadro 01 – Teores das espécies, via FRX, para o *blend* e fração flotada.

Dessa forma, foram definidas as condições fixadas para os testes de flotação com os reagentes comerciais das duas marcas **A** e **B** de renome internacional:

- 425 g Minério + 2400 mL de H<sub>2</sub>O (15% de sólidos na polpa mineral);
- Vazão de ar = natural;

- pH: 11-12;
- Tempo de acondicionamento dos coletores = 10 min.;
- Tempo de acondicionamento do espumante = 1 min.; Tempo de Flotação = 5 min.;
- Velocidade de agitação da célula = 800 rpm.

Após a definição dos parâmetros operacionais, seguiram os testes de flotação com os reagentes comerciais das marcas **A** e **B**. As Tabelas 01 e 02 resumem os reagentes utilizados para a realização desses testes e suas descrições químicas.

Fabricantes e Nomes fantasia dos Reagentes		Função
A	B	
MDB 1303	Hostafлот M91	Coletor
MDB 1304	Hostafлот M92	
MDB 1306	Hostafлот 3403	
MDB 1337	Hostafлот E703	
MDB 1338	Hostafлот LIB	co-Coletor
MDB 1305	Flotanol C 07	Espumante

**Tabela 01** – Reagentes Comerciais Específicos Utilizados nesse projeto

Descrição de cada Reagente		$\rho$ (g×cm <sup>3</sup> )	Solubilidade	pH <sub>natural</sub>
Nome Fantasia	Função Química			
MDB 1303	álcool etoxilado (C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> )	0,92	Solúvel em água T > 25 °C	6-7
MDB 1304	álcool etoxilado (C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> ), rico em C <sub>13</sub>	0,98	Solúvel em água T < 25 °C	6-8
MDB 1306	óleo de soja etoxilado	-----	Solúvel em água T < 25 °C	ácido
MDB 1337	álcool etoxilado (C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> )	0,96	Solúvel	6-8
MDB 1338	Glicerol óxido de propileno	1,14	Solúvel em água T > 25 °C	-----
MDB 1305	2-metiloxirano; oxirano; propano-1,2-diol	1,0	Solúvel em água T < 25 °C	-----
Hostafлот M91	Diisobutil ditiofosfato de sódio + Mercaptobenzotiazol (MBT-Na)	1,17	Solúvel	12-13
Hostafлот M92	Dietil ditiofosfato de sódio + Mercaptobenzotiazol (MBT-Na)	1,18	Solúvel	11,5
Hostafлот 3403	Diisobutil ditiofosfato de sódio + Tionocarbamato	1,08	Solúvel	11-12
Hostafлот E703	Tionocarbamato	1,04	Insolúvel	-----
Hostafлот LIB	Diisobutil ditiofosfato de sódio	1,17	Solúvel	11-12,5
Flotanol C 07	Propileno glicol	1,01	Solúvel	6

**Tabela 02** – Funções Químicas e Propriedades Físicas dos Reagentes utilizados nesse trabalho

Podem-se inferir três relevantes informações, acerca desses produtos, que podem afetar diretamente os resultados de recuperação de As, S e Au:

1<sup>a</sup> – os surfactantes da marca **A** são não-iônicos e, todos tendem a serem formados de álcoois etoxilado;

2<sup>a</sup> - Os reagentes da marca **B** (aniônicos), são sais, com fórmulas similares a reagentes comerciais tradicionais, já conhecidos de todos;

3<sup>a</sup> – as faixas de pH de suas soluções são bem distintas (predominantemente ácidas para todos os coletores da marca **A** e alcalinas para todos os coletores da marca **B**).

Para cada coletor escolhido, realizou-se 05 testes de flotação, sob as mesmas condições (já definidas). A cada teste, as massas dos concentrados foram sendo somadas, para ser possível juntar uma quantidade de amostras passível de serem analisadas pelo método de *Fire Assay*, já descrito. Dessa forma, as massas da alimentação, também estão somadas nas Tabelas (03 e 04) a seguir, que trazem as informações referentes às Concentração de **Au**, **As** e **S** obtidos pelas técnicas: *Fire Assay*, ICP OES/MS e Infravermelho – LECO para os reagentes testados.

Vale ressaltar que os resultados do Balanço de Massa foram obtidos a partir das equações, frequentemente utilizadas em testes de flotação.

$$R_{\text{recuperação}} M_{\text{ássica}} = \frac{m_{\text{flotada}}}{m_{\text{Alimentação}}} \times 100 \quad (1)$$

$$m_{\text{AuAlimentação}} = \frac{\text{Teor}_{\text{AuAlimentação}} \text{ (mg)}}{\text{(Kg)}} \times m_{\text{Alimentação}} \text{ (Kg)} \quad (2)$$

$$m_{\text{Auflotado}} = \frac{\text{Teor}_{\text{Auflotado}} \text{ (mg)}}{\text{(Kg)}} \times m_{\text{flotado}} \text{ (Kg)} \quad (3)$$

$$R_{\text{recuperação}} M_{\text{etálica}} = \frac{m_{\text{Auflotado}}}{m_{\text{AuAlimentação}}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Enriquecimento} = \frac{\text{Teor}_{\text{Auflotado}}}{\text{Teor}_{\text{AuAlimentação}}} \quad (5)$$

Vale lembrar que, de acordo com o Quadro 01, o teor de ouro na amostra utilizada para a alimentação dos ensaios de flotação é de 2,94 mg/Kg. Dessa forma, aplicando-se a Equação 02, a Massa de Au na Alimentação encontrada é igual a 6,2475 mg

Espécie	Testes de Flotação			
	T1	T2	T3	T4
<b>Au (ppm)</b>	<b>9,094</b>	<b>8,676</b>	<b>9,457</b>	<b>9,798</b>
<b>As (%)</b>	0,2143	0,1752	0,2514	0,2839
<b>S (%)</b>	0,76	0,86	0,61	0,51
BALANÇO DE MASSA				
<b>Recuperação Mássica (%)</b>	8,24	7,99	9,74	12,49
<b>Massa de Au no Flotado (mg)</b>	1,5918	1,4740	1,9676	2,5997
<b>Recuperação Metalúrgica de Au (%)</b>	25,48	23,59	31,49	41,61
<b>Enriquecimento de Au</b>	<b>3,09</b>	<b>2,95</b>	<b>3,22</b>	<b>3,33</b>

**Tabela 03** – Concentração de **Au**, **As** e **S** e Balanço de Massa dos Testes com reagentes da marca **A**

Espécie	Testes de Flotação			
	T1	T2	T3	T4
<b>Au (ppm)</b>	<b>10,694</b>	<b>11,333</b>	<b>12,850</b>	<b>12,289</b>
<b>As (%)</b>	0,2577	0,3009	0,2602	0,2578
<b>S (%)</b>	0,64	0,62	0,62	0,65
BALANÇO DE MASSA				
<b>Recuperação Mássica (%)</b>	9,6	14,71	11,53	10,07
<b>Massa de Au no Flotado (mg)</b>	2,1816	3,5417	3,1483	2,6298
<b>Recuperação Metalúrgica de Au (%)</b>	34,92	56,69	50,39	42,09
<b>Enriquecimento de Au</b>	<b>3,64</b>	<b>3,85</b>	<b>4,37</b>	<b>4,18</b>

**Tabela 04** – Concentração de **Au**, **As** e **S** e Balanço de Massa dos Testes com reagentes da marca **B**

Os resultados anteriores demonstram que os reagentes da **B** obtiveram maior sucesso na recuperação de ouro, por flotação direta, em comparação aos reagentes de **A**, mesmo que de maneira discreta (pela pequena diferença dos valores), mas em nível industrial, esse fator traria um diferencial que influenciaria na escolha dos insumos. Em plantas industriais, onde o montante dos materiais que são tratados ultrapassam toneladas, é imprescindível a escolha correta dos reagentes que podem trazer melhores resultados e, diretamente, ajudar na saúde financeira de uma empresa.

Atribui-se o melhor resultado dos reagentes **B** aos fatores já mencionados, como a natureza química, pois são aniônicos, interagindo melhor com os cátions polivalentes que contém ouro (+1 ou +3); a faixa de pH, que define o potencial zeta ideal e o ponto isoelétrico das espécies auríferas, coincide com o pH de estabilidade desses reagentes, em torno de 11 a 12.

## 4 | CONCLUSÕES

Por fim, é válido ressaltar, que o enriquecimento de minérios auríferos sulfetados não é uma operação trivial, pois se trata de materiais refratários (de baixa reatividade) e suas polpas necessitam de reagentes químicos adicionais (oxidantes e ativadores, por exemplo), e isso traz dificuldades em encontrar as dosagens necessárias e avaliar os efeitos sinérgicos da utilização de tantas espécies químicas em conjunto.

Sendo conhecedores da necessidade em se aumentar os teores de ouro, para compensar a escolha em se utilizar rejeitos, pode-se dizer que os resultados aqui encontrados podem melhorar, na tentativa de atingir valores que sejam, por exemplo, o dobro dos obtidos aqui, se faz obrigatório a continuidade desse tipo de pesquisa, em se tratando de uma fonte de ouro que, a cada dia, se torna mais importante, por conta da escassez do metal livre, como ocorria outrora.

## REFERÊNCIAS

[01] ARANTES, Douglas & MACKENZIE, Brian. A Posição Competitiva do Brasil na Exploração e Mineração do Ouro. Série Estudos de Política e Economia Mineral N° 7. Brasília: DNPM, 1995. 102p.

[02] BALTAR, C. A. M. **Flotação no Tratamento de Minérios**. 2ª Ed. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2010.

[03] BRITO, A. L. F., “**Projeto Ouro Princesa Isabel**”, Companhia de Desenvolvimento de Recursos Minerais do Estado da Paraíba (CDRM/PB) em Convênio com a SUDENE. Relatório Técnico, 1986.

[04] CHAVES, A.P (organizador). **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios**. São Paulo, 2009.

[05] GRANATO, Marcus. **Metalurgia Extrativa do Ouro**. Brasília: DNPM, 1986. 79p.

[06] LINS, F.F. “**Aspectos Químicos, Físicos e Cinéticos da Flotação de Partículas de Ouro**” [Dissertação de Mestrado]. COPPE/UFRJ; Rio de Janeiro, 1987.

[07] MACKENZIE, Brian & DOGGETT, Michael. **Potencial Econômico da Prospecção e da Pesquisa de Ouro no Brasil**. Série Estudos de Política e Economia Mineral N° 4. Brasília: DNPM, 1991.195p.

[08] MARON, Marcos A. C. & SILVA, Alberto R. B. **Perfil Analítico do Ouro**. Brasília: DNPM, 1984. 143p.

[09] PERES, A. E. C., CHAVES, A. P., F. LINS, A. F., TOREM, M. L. “**Beneficiamento de Minérios de Ouro**”. In: Cap. 2 de **Extração de Ouro - Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente**. Eds. R. B. E. Trindade, e O. Barbosa Filho, CETEM/MCT, p.322, Rio de Janeiro, 2002.

## UTILIZAÇÃO DE SULFONATO DE ALQUILBENZENO LINEAR (LAS) E POLICARBOXILATO ÉTER (PCE) COMO REAGENTES PARA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO

### **José Maria Franco de Carvalho**

Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Civil  
Viçosa – Minas Gerais

### **Mariane Batista de Oliveira Vasconcelos**

Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Engenharia de Minas  
Ouro Preto – Minas Gerais

### **Luanne Phâmella da Silva Henriques e Moreira**

Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Engenharia de Minas  
Ouro Preto – Minas Gerais

### **Julia Castro Mendes**

Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Engenharia Civil  
Ouro Preto – Minas Gerais

### **Carlos Alberto Pereira**

Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Engenharia de Minas  
Ouro Preto – Minas Gerais

### **Ricardo André Fiorotti Peixoto**

Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Engenharia Civil  
Ouro Preto – Minas Gerais

**RESUMO:** A flotação é uma das técnicas de separação utilizadas pela indústria mineral e sua importância vem crescendo devido a sua boa performance na concentração de minérios de

baixos teores. Reagentes químicos são usados na flotação com a função de promover controle de hidrofobicidade dos minerais dispersos na polpa, entre estes, os surfactantes vêm sendo estudados com bons resultados. Neste estudo, uma substância baseada em sulfonato de alquilbenzeno linear (LAS) e um aditivo para concretos baseado em policarboxilato éter (PCE) foram testados como reagentes na flotação de minério de ferro. Os testes foram realizados em uma amostra de hematita friável, utilizando a técnica de microflotação. Para o planejamento experimental, foi empregado o método fatorial completo replicado de Yates para três variáveis e dois níveis. As variáveis avaliadas foram o pH (9 e 11); conteúdo de LAS (1000 e 5000 mg/L); e conteúdo de PCE (100 e 1000 mg/L). O melhor resultado (84,1% flotado) foi obtido para a combinação pH=9, conteúdo de LAS=5000 mg/L e conteúdo de PCE=100 mg/L.

**PALAVRAS-CHAVE:** Reagentes para flotação, flotação de minério de ferro, policarboxilato éter, sulfonato de alquilbenzeno linear, algoritmo de Yates.

**ABSTRACT:** Flotation is one of the separation techniques that has been used by the mineral industry and its importance has increased due to its better performance in the concentration of low-grade ores. Specific chemical reagents are

used in flotation in order to promote the hydrophobicity control of minerals dispersed in a pulp, among them, surfactants have been studied with good results. In this study, a substance based on Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS), and a concrete admixture based on Polycarboxylate-ether (PCE) were tested as reagents in iron ore flotation. The tests were performed in a friable hematite sample, using the microflotation technique. The Yates complete replicated factorial method for three variables and two levels was used in experimental planning. The variables evaluated was pH (9-11); LAS content (1000-5000 g/cm<sup>3</sup>); and PCE content (100-1000 g/cm<sup>3</sup>). The best result (84.1% floated) was obtained for combination pH=9, LAS content = 5000 g/cm<sup>3</sup> and PCE content = 100 g/cm<sup>3</sup>.

**KEYWORDS:** Flotation reagents, iron ore flotation, polycarboxylate-ether, linear alkylbenzene sulfonate, Yates algorithm.

## 1 | INTRODUÇÃO

A flotação é um processo de separação seletiva de materiais em um meio aquoso, (TURRER, 2007). As partículas do material flotado (natureza hidrofóbica) são transportados para a superfície, enquanto que o material de natureza hidrofílica permanece (RABOCKAI, 1979). Para promover esse fenômeno, é necessário agitar ou injetar ar através da solução e promover a formação de espuma, de forma a criar uma interface estável ar-líquido com grande área, para tanto, espumantes e aditivos para vários propósitos são utilizados (NASCIMENTO, 2010). O processo de flotação apresenta como vantagens sua melhor performance na concentração de minérios de baixa concentração, possibilidade de redução do conteúdo de sílica em concentrados obtidos por separação magnética, e sua indicação para concentrados para o processo metalúrgico de redução direta (IWASAKI, 1999). Adicionalmente, o processo de flotação tem um importante efeito ambiental, permitindo a recuperação de massas de frações finas com pequena concentração de minério, comumente rejeitadas (TURRER, 2007). Atualmente aproximadamente 2×10<sup>9</sup> toneladas de minério são processadas por flotação, incluindo a produção de uma parte importante de todo o minério de ferro consumido pela indústria do aço (OLIVEIRA, 2007).

Reagentes químicos específicos são responsáveis pelo controle da hidrofobicidade dos minerais dispersos em uma polpa. Reagentes com enxofre bivalente são utilizados na flotação de sulfetos, e os surfactantes mais comumente utilizados são os xantatos e os ditiofosfatos. A flotação de óxidos e silicatos requerem especial atenção para o fenômeno de atração eletrostática entre mineral e o agente coletor, e demandam o uso de coletores com grandes cadeias carbônicas e alta concentração (OLIVEIRA, 2007). Os coletores aniônicos mais utilizados para minerais oxidados são o hexadecil sulfato, sulfatos de petróleo, hidroxamato de octil, oleil sarcosina e n-alkylsulfosuccinato. Aminas graxas, diaminas, éter-aminas e éter-diaminas são os coletores catiônicos mais utilizados (ARAUJO, VIANA e PERES, 2005; OLIVEIRA, 2007).

A hematita é o mais importante dentre os minerais brasileiros devido a sua abundância e alto teor de ferro, ocorrendo em grandes massas compactas ou massas friáveis, mas também pode ocorrer na forma de estruturas em camadas alternadas com quartzo em rochas metamórficas (INFOMET, 2016).

O quartzo é o principal mineral de ganga presente no minério de ferro. As rotas disponíveis para a separação são flotação catiônica reversa do quartzo, flotação aniônica direta do minério de ferro e flotação aniônica reversa do quartzo ativado (ARAUJO, VIANA e PERES, 2005). A rota de flotação mais popular é a catiônica reversa, e a amina e o amido de milho são o coletor e o depressor mais utilizados respectivamente (HOUOT, 1983; ARAUJO, VIANA e PERES, 2005; NASCIMENTO, 2010; LUO, WANG, et al., 2016). A flotação aniônica direta do óxido de ferro é particularmente interessante para concentração de minérios de baixo teor, e ácidos graxos podem ser utilizados como coletor (ARAUJO, VIANA e PERES, 2005).

Aditivos químicos são largamente empregados na construção civil como modificadores de propriedades de concretos, sendo que muitos deles são baseados em surfactantes, cujas principais funções são a incorporação de ar (incorporadores de ar) e modificação de consistência (plastificantes e superplastificantes).

Os agentes incorporadores de ar são usados na construção civil com o propósito de incorporar ar intencionalmente em concretos e argamassas, com o intuito de criar um sistema de bolhas microscópicas (HARTMAN, JEKNAVORIAN, et al., 2011). A presença de microbolhas na matriz cimentícia aumenta a durabilidade quando esses materiais são sujeitos a ciclos gelo/degelo (DU e FOLLIARD, 2005; MARSH. D, 2015). Além disso, incorporação de ar é desejável na obtenção de concretos e argamassas leves (SCHACKOW, EFFTING, et al., 2014). As principais substâncias incorporadoras de ar são as resinas de vinsol, ácidos graxos, sulfonatos de alquilaryl, etoxilatos de alquilaryl, sais ácidos e aminas alcalinas de lignossulfonato (HARTMAN, JEKNAVORIAN, et al., 2011; YANG, ZHU, et al., 2000). Recentemente o uso de sulfonato de alquilbenzeno linear (LAS) foi estudado e se mostrou um agente incorporador de ar eficiente em matrizes cimentícias (MENDES, 2016).

Plastificantes e superplastificantes são aditivos químicos usados em matrizes cimentícias com o intuito de aumentar a trabalhabilidade de misturas frescas sem aumentar o consumo de água. Por isso estes agentes também são chamados de redutores de água, pois permitem a obtenção de matrizes com certa trabalhabilidade com menor consumo de água (ABNT, 2011). Os plastificantes comercialmente disponíveis são baseados em lignossulfonatos, sais hidroxicarboxílicos, e polissacarídeos, sendo os primeiros os mais comuns. A primeira geração de superplastificantes são baseadas em sais condensados de naftaleno sulfonatos ou sulfonato de melanina e os da segunda geração são baseados em policarboxilato éter (PCE) (HARTMAN, JEKNAVORIAN, et al., 2011; LIU, WANG, et al., 2014). Os polímeros de plastificantes e superplastificantes têm um grande número de ramos hidrofílicos em uma cadeia hidrofóbica. Desta forma, os ramos hidrofílicos são adsorvidos pela partícula de cimento, enquanto a outra parte

é orientada para a água, tornando a partícula hidrofílica (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

O LAS é um surfactante aniônico que apresenta uma longa porção polar (hidrofóbica) e um pequeno grupo apolar (hidrofílico). O LAS pertence a uma família de detergentes sintéticos e é o princípio ativo de lava-louças. Como vantagens pode-se citar que esse produto é largamente disponível comercialmente, tem baixo custo, é considerado não tóxico e apresenta baixo impacto ambiental (MENDES, 2016), com taxa de biodegradação superior a 95% (YPÊ, 2011). A Figura 1a mostra um arranjo esquemático da molécula de LAS.

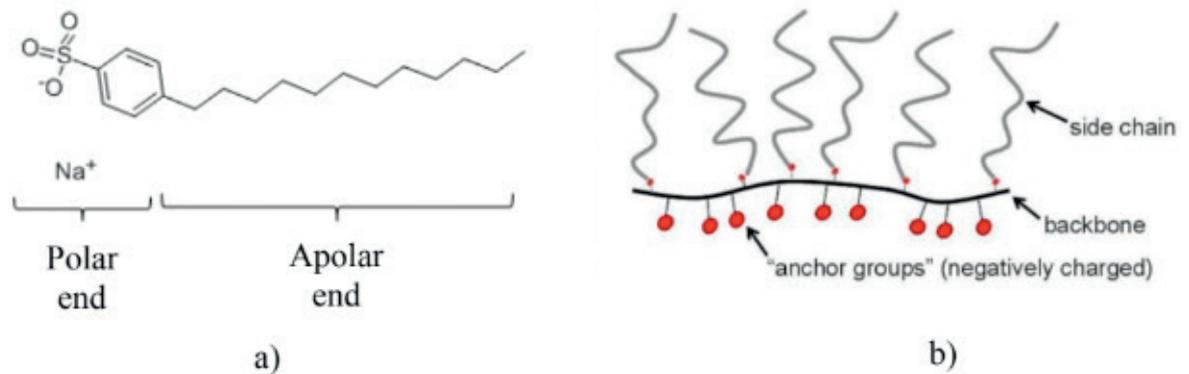


Figura 1. a) Molécula de LAS com suas extremidades polar e apolar (CHEMICAL BOOK, 2016); b) Arranjo esquemático de uma molécula de policarboxilato (SIKA, 2016).

Os PCEs podem ser classificados em duas categorias: PCE tipo poliéster e PCE tipo poliéter (LIU, WANG, et al., 2014). A arquitetura do polímero de PCE consiste em uma cadeia principal e várias cadeias laterais. A cadeia principal é adsorvida pela partícula de cimento enquanto as cadeias laterais promovem um efeito dispersante. A Figura 1b mostra um arranjo esquemático de uma molécula de policarboxilato.

Neste estudo é apresentada uma investigação na utilização de LAS e de uma substância superplastificante comercial baseada em PCE como reagentes poliméricos na flotação de minério de ferro.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foram utilizadas amostras de hematita friável. O material foi processado em um moinho de panela Dialmatica SM100 durante 5s, e a fração das partículas com dimensão entre 150 e 300  $\mu$ m foi utilizada. As amostras foram preparadas e divididas conforme prescrições da norma NBR ISO 3082 (ABNT, 2011).

A substância baseada em LAS foi um lava-louça comercial da marca Ypê, e o superplastificante baseado em PCE foi o McBauchemie Powerflow4000. NaOH e HCL foram utilizados para correção de pH.

Os ensaios de microflotação foram realizados no Laboratório de Flotação, Departamento de Engenharia de Minas, UFOP. Foi utilizado um tubo de Hallimond

modificado, um misturador magnético, e uma fonte de nitrogênio com rotâmetro para controle de fluxo. Na Figura 2 é mostrada a montagem do aparato utilizado no estudo.

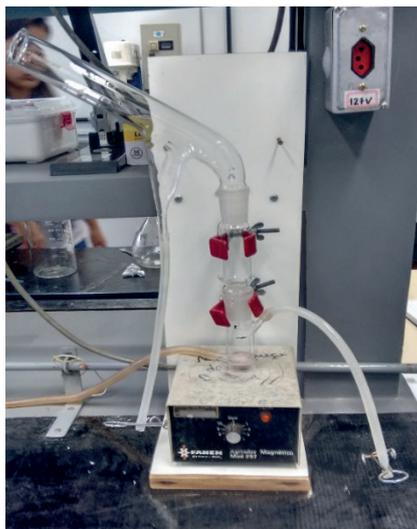


Figura 2. Aparato utilizado no ensaio de microflotação.

Os testes foram feitos em amostras contendo 2g de minério, que foram condicionadas por 6 minutos em 50 mL de uma solução contendo os reagentes. O fluxo de gás foi fixado em 90-120 mL/min, o tempo de flotação foi fixado em 1 min, e a velocidade de agitação em 4 rpm. Os testes de microflotação foram realizados de acordo com o planejamento estatístico, utilizando o método fatorial completo replicado de Yates para três variáveis e dois níveis (BOX, HUNTER e HUNTER, 1978). As variáveis adotadas foram o pH, conteúdo de LAS e conteúdo de PCE. Dois níveis experimentais foram adotados para cada variável. Na Tabela 1 são mostrados os dados adotados no planejamento experimental.

Variável	Id.	Níveis experimentais	
		Inferior (-)	Superior (+)
pH	A	9	11
Conteúdo de LAS, mg/L	B	1000	5000
Conteúdo de PCE, mg/L	C	100	1000

Tabela 1. Dados adotados no planejamento experimental.

O conteúdo de PCE foi fixado de acordo com a dosagem mínima recomendada pelo fabricante (MC BAUCHEMIE, 2015). Esta dosagem foi convertida na razão PCE/água para melhor ajuste às condições do teste. O conteúdo de LAS foi fixado usando as mesmas relações PCE/água, considerando uma concentração de 10% de LAS no detergente comercial (YPÊ, 2014). Para o nível superior de LAS, os autores utilizaram apenas a metade da dosagem para evitar excesso na formação de espuma. O máximo

valor de pH foi fixado de modo a simular a alcalinidade do concreto, teoricamente a melhor condição para a ação do reagente baseado em PCE.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais são mostrados na Figura 3. Os melhores desempenhos foram observados nos testes B (pH = 9; conteúdo de LAS = 5000 mg/L; conteúdo de PCE = 100 mg/L); AC (pH = 11; conteúdo de LAS = 1000 mg/L; conteúdo de PCE = 1000 mg/L); e T (pH = 9; conteúdo de LAS = 1000 mg/L, conteúdo de PCE = 100 mg/L). Os resultados sugerem um melhor desempenho como coletor para o LAS com concentração mais alta e moderada em menor pH, enquanto o PCE apresentou melhor performance como coletor em alta concentração e em alto valor de pH (como esperado, considerando o ambiente altamente alcalino das matrizes cimentícias). A matriz do método fatorial completo é apresentada na Tabela 2.

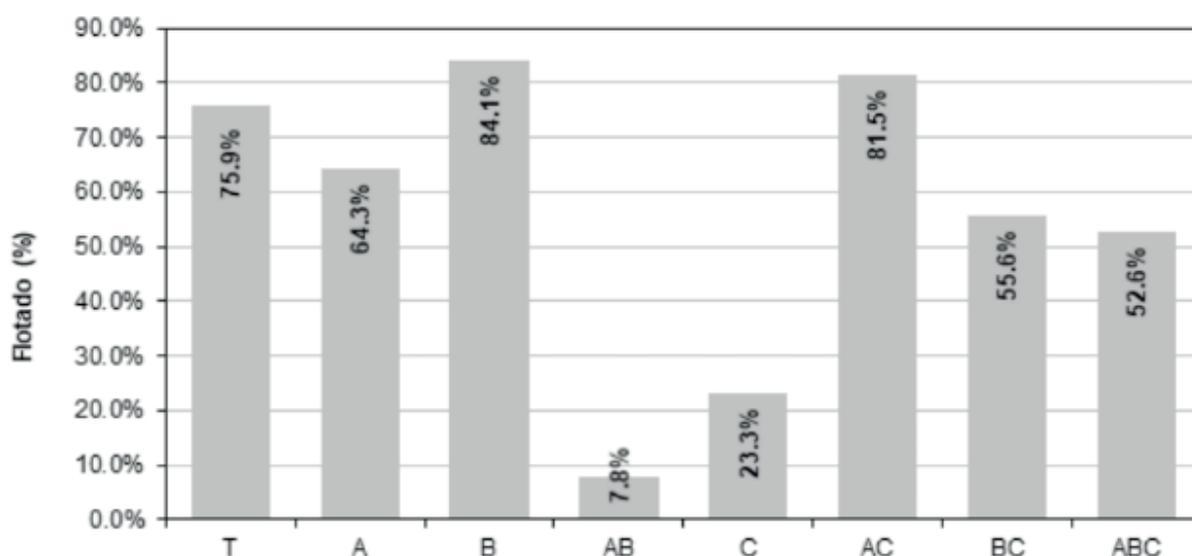


Figura 3. Resultados experimentais.

Teste	A	B	C	Id.	Flotado (%)		
					R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Valor médio
1	-	-	-	T	76.2	75.6	75,9
2	+	-	-	A	63.3	65.3	64,3
3	-	+	-	B	88.8	79.3	84,1
4	+	+	-	AB	5.4	10.2	7,8
5	-	-	+	C	22.6	24.0	23,3
6	+	-	+	AC	77.2	85.7	81,5
7	-	+	+	BC	58.9	52.3	55,6
8	+	+	+	ABC	54	51.2	52,6

Tabela 2. Resultados experimentais e matriz do método fatorial completo.

Comportamentos de depressor foram observados no teste AB (pH = 11; conteúdo de LAS = 5000 mg/L; conteúdo de PCE = 100 mg/L), que sugere um efeito depressor para alta concentração de LAS associado a um alto valor de pH. No teste C (pH = 9; conteúdo de LAS = 1000 mg/L; conteúdo de PCE = 1000 mg/L) foi observado um moderado efeito depressor, indicando uma ação depressora para alto conteúdo de PCE associado com baixo valor de pH.

Em geral, os testes envolvendo níveis similares de LAS e PCE apresentaram comportamento intermediário, o que sugere que estes dois surfactantes podem ter efeitos antagônicos quando associados.

Os cálculos de Yates indicaram que, exceto para o teste ABC, todas as variáveis e interações se mostraram significantes a um nível de confiança de 95%. Adicionalmente, para todas as variáveis consideradas separadamente, a mudança no valor do nível inferior para o nível superior leva a um decréscimo no valor da resposta. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

R1+R2	Algoritmo de Yates									Efeito
	Y-1	Y-2	Y-3	AD	Efeito	R1-R2	(R1-R2) <sup>2</sup>	$\tau$ ,cal	Signifi- cância	
151.87	280.48	464.14	889.98	111.25	T	0.57	0.33	-	-	-
128.61	183.67	425.84	-65.51	-8.19	A	-1.97	3.90	4.21	S	Reduz
168.12	209.49	-175.82	-89.95	-11.24	B	9.43	88.93	5.79	S	Reduz
15.55	216.35	110.32	-251.63	-31.45	AB	-4.75	22.60	16.18	S	Reduz
46.58	-23.26	-96.81	-38.31	-4.79	C	-1.45	2.11	2.46	S	Reduz
162.90	-152.56	6.86	286.14	35.77	AC	-8.55	73.18	18.40	S	Au- menta
111.18	116.32	-129.31	103.67	12.96	BC	6.55	42.89	6.67	S	Au- menta
105.17	-6.00	-122.32	6.99	0.87	ABC	2.79	7.81	0.45	N	Au- menta

Tabela 3. Algoritmo de Yates para três variáveis e dois níveis.

A influência da interação de duas variáveis (AB, BC e AC), mostraram-se ser significativas no método fatorial. Essas interações foram explicitadas usando o método do algoritmo de Yates invertido. Como resultados, foram observados que, para a interação AB e para um valor de resposta mais elevado, a variável A deve ser considerada no seu valor mais alto e a variável B em com seu valor mais baixo. Para a interação BC, o método mostrou que a variável B e a variável C devem ser consideradas com seus valores mais baixos para melhores resultados. Finalmente, para a interação AC, as variáveis A e C devem ser consideradas com seus valores mais baixos.

A interação dos fatores foi analisada utilizando-se o algoritmo de Yates invertido. Os dados das análises são mostrados na Tabela 4.

Efeito	DM	Y-1	Y-2	(Y-2)/2
AB	-31,45	-42,70	60,36	30,18
B	-11,24	103,06	139,65	69,82
A	-8,19	20,21	145,76	72,88
T	111,25	119,44	99,23	49,61
BC	12,96	8,17	108,18	54,09
C	-4,79	100,00	104,74	52,37
B	-11,24	-17,75	91,83	45,92
T	111,25	122,49	140,24	70,12
AC	35,77	30,98	134,04	67,02
C	-4,79	103,06	78,88	39,44
A	-8,19	-40,56	72,08	36,04
T	111,25	119,44	159,99	80,00

Tabela 4. Algoritmo de Yates invertido para interações

## 4 | CONCLUSÕES

Os resultados mostraram melhor efeito coletor para os testes B (pH=9; conteúdo de LAS = 5000 mg/L; conteúdo de PCE = 100 mg/L), AC (pH = 11; conteúdo de LAS = 1000 mg/L; conteúdo de PCE = 1000 mg/L) e T (pH = 9; conteúdo de LAS = 1000 mg/L, conteúdo de PCE = 100 mg/L), cujos conteúdos flotados apresentados foram, respectivamente, 84.1%; 81.4%; e 75.9%.

Os testes AB (pH = 11; conteúdo de LAS = 5000; conteúdo de PCE = 100), e C (pH = 9; conteúdo de LAS = 1000 mg/L; conteúdo de PCE = 1000 mg/L), apresentaram comportamento depressor, com conteúdo flotado observado igual a 7.8% e 23.3%, respectivamente.

Os resultados do método de Yates mostraram que todas as variáveis (pH, conteúdo de LAS, e conteúdo de PCE) foram significativas, para um nível de confiança de 95%, bem como as interações pH/conteúdo de LAS; pH/conteúdo de PCE e conteúdo de LAS/conteúdo de PCE. Adicionalmente, a redução nos valores das variáveis individuais deve ser aplicada para um aumento no conteúdo flotado.

As interações entre variáveis foram avaliadas utilizando-se o algoritmo de Yates invertido, e os resultados mostraram que alto valor de pH associado com baixo conteúdo de LAS; baixo valor de pH associado com baixo conteúdo de PCE; e baixo conteúdo de LAS associado com baixo conteúdo de PCE estão relacionados com um aumento no valor da resposta.

As substâncias testadas, baseadas em LAS e PCE, apresentaram resultados promissores para utilização como reagentes na flotação de minério de ferro. No entanto, investigações adicionais são necessárias para melhor compreender o comportamento

desses dois reagentes em outros tipos de interação e outros valores para as variáveis.

## 5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, FAPEMIG, CNPq, UFOP, UFV e Fundação Gorceix pelo suporte financeiro. Nós também somos gratos pela infraestrutura e colaboração do Laboratório de Flotação e seus pesquisadores.

## REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR 11768**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Especificações. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas- ABNT, 2011.

ABNT. **NBR ISO 3082**: Minérios de ferro - Procedimentos de amostragem e preparação de amostras. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, 2011.

ARAUJO, A. C.; VIANA, P. R. M.; PERES, A. E. C. Reagents in iron ore flotation. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 2005, p. 219-224, 2005.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experiments: an introduction for design, data analysis, and model building**. [S.l.]: John Wiley & Sons Inc., 1978. 658p p.

CHEMICAL BOOK. **Sodium dodecylbenzenesulphonate**, 2016. Disponível em: <[http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB4852054.htm](http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4852054.htm)>. Acesso em: 19 December 2016.

DU, L.; FOLLIARD, K. J. Mechanisms of air entrainment in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1463-1471, 2005.

HARTMAN, C. et al. Aditivos químicos para concretos e cimentos. In: ISAIA, G. C. **Concreto: ciência e tecnologia**. São Paulo: Ibracon, 2011. p. 347-380.

HOUOT, R. Beneficiation of iron ore by flotation - Review of industrial and potential applications. **International Journal of Mineral Processing**, v. 10, n. 1983, p. 183-204, 1983.

INFOMET. Minérios de ferro. **Infomet**, 2016. Disponível em: <<http://www.infomet.com.br/site/siderurgia-1a-minerios.php>>. Acesso em: 29 Setembro 2016.

IWASAKI, I. Iron Ore Flotation - Historical Perspective and Future Prospects. In: **SME Advances in Flotation Technology**. Denver: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. - SME, 1999.

LIU, X. et al. Synthesis, characterization and performance of a polycarboxylate superplasticizer with amide structure. **Colloids and Surfaces A**, v. 448, p. 119-129, 2014.

LUO, X. et al. Effect of carbonate minerals on quartz flotation behavior under conditions of reverse anionic flotation of iron ores. **International Journal of Mineral Processing**, v. 152, p. 1-6, 2016.

MARSH. D. Besting Bubbles. **Concrete Products**, v. 118, p. 66-68, 2015.

MC BAUCHEMIE. **MC-Powerflow4000 - Datasheet**. MC-Bauchemie, November 2015. Disponível em: <<http://www.mc-bauchemie.com.br/wp-content/uploads/2013/12/mc-powerflow-4000-11-2015.pdf>>. Acesso em: 02 February 2017.

MEHTA, P.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais**. 2<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Ibracon, 2014.

MENDES, J. C. **Viabilidade técnica da utilização de alquilbenzeno sulfonato de sódio linear como aditivo incorporador de ar e matrizes cimentícias**. Ouro Preto: UFOP, 2016. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em engenharia Civil.

NASCIMENTO, D. R. **Flotação aniônica de minério de ferro**. Ouro Preto: UFOP, 2010. 116 p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral.

OLIVEIRA, J. F. Flotação. In: **CETEM, M. T. C.- Tendências tecnológicas para o Brasil em 2015: Geociências e tecnologias minerais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.

RABOCKAI, T. **Physical Chemistry of Surfaces**. [S.l.]: OEA, 1979.

SCHACKOW, A. et al. Mechanical and thermal properties of lightweight concretes with vermiculite and EPS using air-entraining agents. **Construction and Building Materials**, v. 57, p. 190-197, 2014.

SIKA. **Superplasticizers, 2016**. Disponível em: <<http://deu.sika.com/en/gypsum-mortar-redirect/sika-gypsum-mortars-solutions/gypsum-product-groups/superplasticizers.html>>. Acesso em: 19 de dezembro de 2016.

TURRER, H. D. G. **Depressantes poliméricos na flotação de minério de ferro**. Belo Horizonte: UFMG, 2007. 203 p. [Tese de doutorado] Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas.

YANG, Q. et al. Properties of concrete with a new type of saponin air-entraining agent. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 8, p. 1313-1317, 2000.

YPÊ. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos**. Disponível em: <<https://www.impakto.com.br/sistema/produtoEspecificacao/110029.pdf>>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2017.

## COMPORTAMENTO EM TRAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIÉSTER E FIBRAS DE CURAUÁ E BANANEIRA CONTÍNUAS E ALINHADAS

### **Michel José Caldas Carvalho**

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Mecânica  
Belém – Pará

### **Douglas Santos Silva**

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Mecânica  
Belém – Pará

### **Roberto Tetsuo Fujiyama**

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Mecânica  
Belém – Pará

**RESUMO:** Este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento mecânico em tração das fibras do pseudocaule da bananeira São Tomé e fibras de curauá, utilizados como reforços, contínuos e alinhados, em compósitos de matriz poliéster, de modo a comparar os resultados obtidos com compósito similar, mas reforçado com fibra de vidro. Os laminados foram fabricados através da técnica de laminação manual hand-layup, a partir dos quais se produziram corpos de prova em conformidade com a norma ASTM D3039, de modo a serem submetidos ao ensaio de tração. Foi verificado que os compósitos reforçados com fibras de bananeira e curauá obtiveram valores de resistência à tração de 228.6 MPa e 272.6 MPa, respectivamente, enquanto que

os compósitos reforçados com fibra de vidro obtiveram 126.1 MPa. Além disso, através de recursos microscópicos, foram avaliados os aspectos das falhas presentes nas superfícies dos materiais.

**PALAVRAS-CHAVE:** Propriedades mecânicas, compósitos poliméricos, laminados, fibras naturais.

**ABSTRACT:** The objective of this work was to evaluate the mechanical tensile behavior of the São Tomé banana pseudocaule fibers and curauá fibers, used as reinforcements, continuous and aligned, in polyester matrix composites, in order to compare the results obtained with a similar composite, but reinforced with fiberglass. The laminates were manufactured by hand-layup manual lamination technique, from which test pieces were produced in accordance with ASTM D3039, in order to be subjected to the tensile test. It was verified that the composites reinforced with banana fiber and curauá obtained values of tensile strength of 228.6 MPa and 272.6 MPa, respectively, while the fiberglass reinforced composites obtained 126.1 MPa. In addition, through microscopic resources, the aspects of the faults present on the surfaces of the materials were evaluated.

**KEYWORDS:** Mechanical properties, polymer composites, laminates, natural fibers.

## 1 | INTRODUÇÃO

Muitas pesquisas têm sido realizadas objetivando o desenvolvimento de novos materiais, principalmente os que relacionam interesses tecnológicos e ambientais, e que se tenha na junção ou união de seus elementos características desejadas não obtidas com a utilização de um só elemento constituinte do material (NIRMA et al., 2015).

Por esse motivo, os materiais compósitos que possuem fibras naturais vegetais como reforços têm despertado atenção, devido sua baixa densidade e advirem de fontes renováveis e serem biodegradáveis (BAYKUS, 2015).

Ainda que as fibras sintéticas, como as de vidro, como reforço em compósitos, possuam vantagens como a facilidade, quando tratadas com agente de acoplamento, de misturar-se à matriz, além da adequação às várias técnicas de fabricação, desenvolvimento de materiais com resistência específica muito elevada e boa interface fibra-matriz, melhorando resistência do compósito (JOSEPH et al., 2008).

Os compósitos de fibras alinhadas, de maneira geral, são de difícil fabricação, principalmente quando se trata de um processo manual ou que empregue o mínimo de maquinário possível. Porém, há na literatura estes tipos de compósitos desenvolvidos com fibra sintética. A exemplo de ABBAS (2013), que investigou a resistência mecânica da fibra de vidro contínuas e alinhadas variando a fração volumétrica da mesma e utilizando uma matriz de polietileno de alta densidade HDPE, que submetidos à tração revelaram resistência de  $\sigma_C = 72,65 \text{ MPa}$  para uma fração volumétrica  $v_f = 8,29\%$ .

No contexto do desenvolvimento de compósitos com fibras contínuas e alinhadas, muitas pesquisas têm sido voltadas para a avaliação de fibras vegetais como o curauá, sisal, juta, rami, bananeira, entre outras, em substituição às fibras sintéticas (RASHDI, 2010). Dentre tais fibras, tem-se a do pseudocaulo da bananeira São Tomé e do curauá, as quais já foram caracterizadas sem nenhum tratamento superficial por El Banna (2012), segundo resistência à tração, diâmetro médio, alongamento, densidade e umidade, tal como é mostrado na Tabela 1.

Reforço	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	Resist. Tração (MPa)	Alongamento (%)	Massa Específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Teor de Umidade (%)
B. São Tomé Interna	55	233,9	9,4	1,45	14
Curauá	161,46	100,26	8	1,30	10

Tabela 1. Resultados da caracterização da fibra de bananeira e curauá

Segundo Piyush (2010), a fibra de bananeira quando utilizada em compósitos de matriz polimérica, há um aumento de resistência mecânica em função do aumento da fração volumétrica, o que está de acordo com a regra da mistura que prevê um aumento linear de resistência mecânica com aumento da fração volumétrica de fibras,

mesmo com uma baixa adesão entre fibra e matriz.

Já na fibra de curauá, segundo Silva (2010), a absorção de umidade faz com que diminua a resistência à tração dos compósitos com fibra alinhada e com matriz poliéster, podendo essa absorção diminuir caso estes compósitos sejam híbridos alternando uma camada de curauá e outra de fibra de vidro.

Monteiro et al (2006) estudou também o comportamento sob flexão do compósito de fibra de curauá contínua e alinhada, verificando um aumento superior, em relação às fibras descontínuas e alinhadas, com o aumento da fração volumétrica de fibras. A fração volumétrica de fibras variou de  $v_f = 0\%$  à  $v_f = 30\%$ , onde foi encontrada resistência à tração de  $\sigma_c = 41,4 \text{ MPa}$  e  $\sigma_c = 94,0 \text{ MPa}$ , respectivamente.

Assim, este trabalho tem por objetivo avaliar o comportamento mecânico em tração das fibras do pseudocaule da bananeira São Tomé e de curauá, utilizados como reforços, contínuos e alinhados, em compósitos de matriz poliéster, de modo a comparar os resultados obtidos com compósito similar, mas reforçado com fibra de vidro. A avaliação do comportamento mecânico é realizada através de propriedades como força máxima, resistência à tração, alongamento, módulo de elasticidade, além da fração mássica de fibra, correlacionadas com os aspectos da fratura dos compósitos, obtidos com auxílio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

## 2 | MATERIAIS

Para a confecção dos corpos de prova utilizou-se a resina de poliéster tereftálica insaturada e pré-acelerada, fabricada pela Royal Polímeros sob a denominação comercial de Denverpoly 754.

O agente de cura utilizado foi o peróxido de MEK (Butanox M-50), na proporção de 0,33% (v/v). Com esta proporção, Rodrigues (2008), obteve boas propriedades mecânicas em compósitos poliméricos reforçados por fibras naturais.

Os pseudocaulos de bananeira foram adquiridos na área rural de Santa Izabel/PA, as fibras de curauá foram obtidas na Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) e as fibras de vidro foram adquiridas no comércio de Belém/PA.

## 3 | MÉTODOS

### 3.1 Preparação das lâminas com as fibras de bananeira e curauá

As fibras de bananeira e curauá foram usadas para a confecção das lâminas. Foram trabalhados apenas os fios para poderem ser feitos os alinhamentos propostos. Os fios foram fixados em uma lâmina de vidro com a fita dupla face seguindo os alinhamentos de  $0^\circ$ . Ao final do processo foi utilizado papelão nas extremidades das fibras com objetivo de manter o alinhamento das mesmas. A Figura 1 mostra as fibras

alinhas, sendo esta a primeira camada do compósito.



Figura 1. Fibras de bananeira alinhadas a  $0^\circ$  unidirecional.

### 3.2 Fabricação dos laminados

Na fabricação dos laminados foi utilizada uma base de compensado revestida com transparência, onde as lâminas foram organizadas e fixadas. Para cada uma das placas confeccionadas foi aferido 75 g de resina, utilizando 0,33% de peróxido de MEK e 0,15% de acelerador naftenato de cobalto (CoNap). A resina foi uniformemente distribuída por camada para garantir um padrão de fabricação através da técnica *hand-layup*.

Depois de produzidos, os laminados foram prensados em uma prensa hidráulica com uma carga de 500 kg com intuito de reduzir o aparecimento de bolhas ou vazios que pudessem provocar a falha dos compósitos.

### 3.3 Confeção dos corpos de prova e ensaio de tração

Os corpos de prova de prova foram produzidos segundo a norma ASTM D3039 e suas dimensões, são observadas na Figura 2.

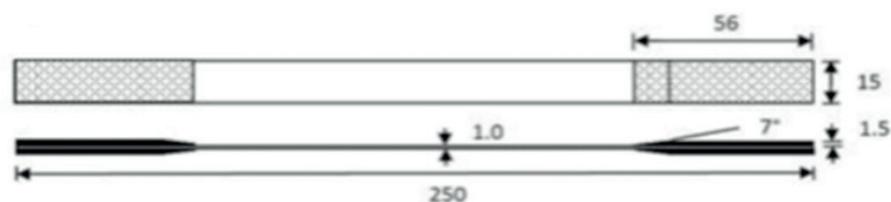


Figura 2. Dimensões do corpo de prova segundo a norma ASTM D3039M.

Os alinhados a  $0^\circ$  foram obtidos com as seguintes dimensões: 250 mm de comprimento por 15 mm de largura e espessura de 1 mm, área de útil de tração de 140 x 15 mm. Os corpos de prova foram cortados dos laminados com o auxílio de disco de corte diamantado. O ensaio de tração foi realizado numa máquina universal marca KRATOS modelo IKCL3, com célula de carga de 5 KN e velocidade de ensaio

de 2 mm/min.



Figura 3. Corpos de prova prontos para o ensaio de tração.

Durante o ensaio de materiais compósitos, pode ocorrer o escorregamento e o esmagamento da região do corpo de prova que fica em contato com a garra. Para resolver este problema são colocados tabs nesta região do corpo de prova. As dimensões destes foram baseadas na mesma norma, cujo comprimento, largura e espessura deste para proteção do compósito é de 56 mm.

### 3.4 Obtenção da fração volumétrica

Para a obtenção da fração volumétrica dos compósitos, usaram-se 5 amostras de cada compósito. Foi medida a massa das amostras e em seguida foi medida a massa equivalente das fibras utilizadas no compósito. A fração volumétrica foi obtida utilizando a Equação 1.

$$v_f = \frac{M_{fibras}}{M_{amostra}} \quad (1)$$

Onde  $v_f$ ,  $M_{fibras}$  e  $M_{amostra}$  são fração volumétrica das fibras, massa de fibras da amostra e massa total da amostra, respectivamente.

### 3.5 Análises da superfície de fratura

Após serem feitos os ensaios mecânicos, as superfícies de fratura dos corpos de prova foram avaliadas com o objetivo de determinar os mecanismos de falhas de cada compósito fabricado. A morfologia da superfície de fratura foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Propriedades Mecânicas

A curva Força x Deslocamento do compósito de fibra de vidro é apresentada na

Figura 4.

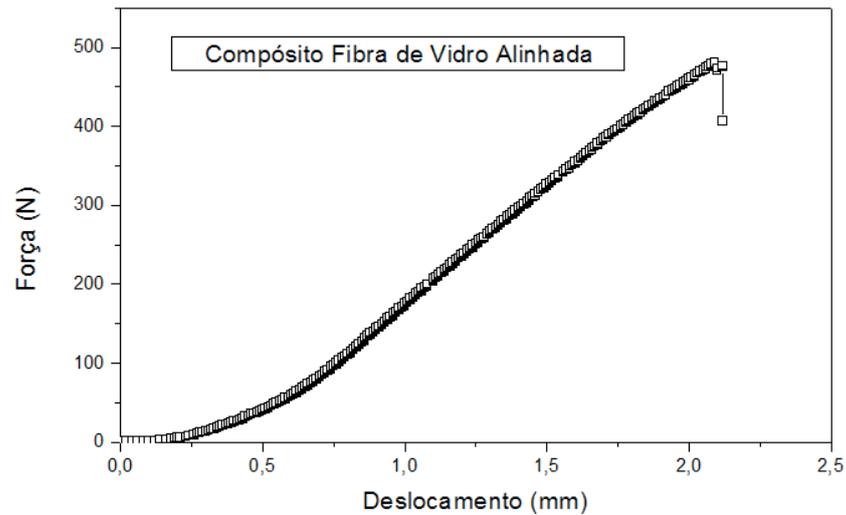


Figura 4. Curva Força x Deslocamento do compósito de fibra de vidro.

Na Figura 4 a curva apresenta uma tendência a um comportamento linear, típico da maioria dos compósitos com matrizes poliméricas termofixas e fibras sintéticas de vidro (BARROS, 2006).

A curva Força x Deslocamento do compósito laminado de fibra de bananeira é apresentado na Figura 5.

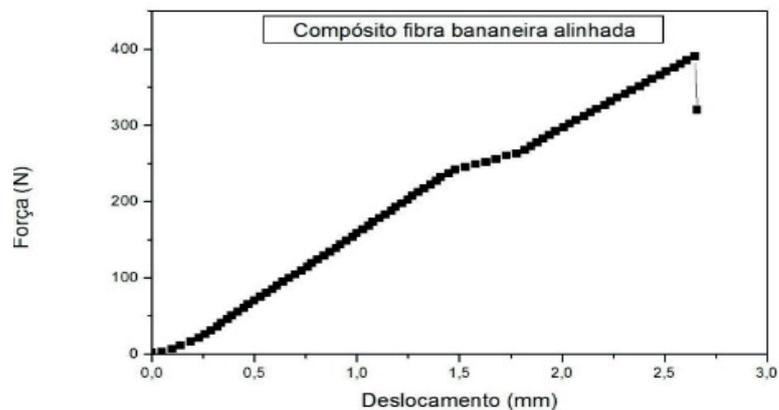


Figura 5. Curva Força x Deslocamento do compósito laminado de fibra de bananeira.

A Figura 5 apresenta a curva com uma tendência a um comportamento linear, típico de compósitos com matrizes termofixas (AQUINO et al., 1997)

A curva Força x Deslocamento do compósito de fibra de curauá é apresentada na Figura 6.

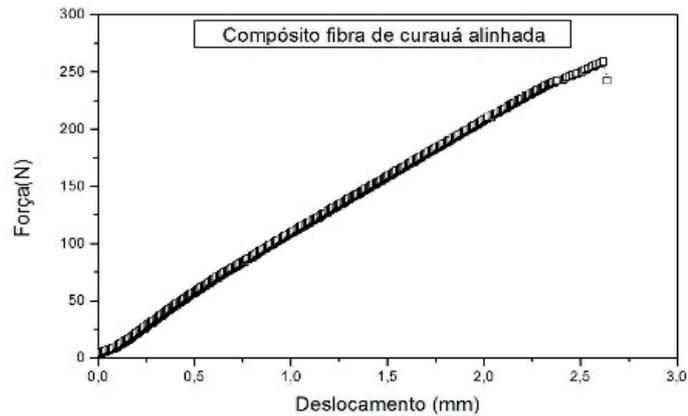


Figura 6. Curva Força x Deslocamento do compósito de fibra de curauá.

A Figura 6 descreve o comportamento com uma tendência linear, típico de laminados que possuem lâminas com a mesma constituição. A fratura se deu sob natureza frágil, com a presença de pouca deformação.

O gráfico da tensão pela fração volumétrica é mostrado na Figura 7.

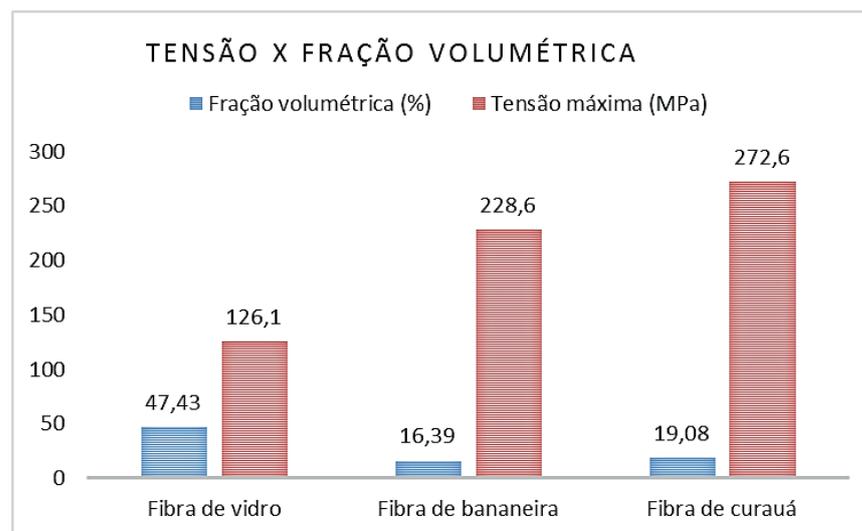


Figura 7. Gráfico Tensão x Fração volumétrica.

A Figura 7 mostra o gráfico de resistência à tração (MPa), resultado proveniente dos ensaios de tração mostrando também as frações volumétricas dos compósitos de fibra de vidro (CFV), compósito de fibra de bananeira (CFB) e compósito de fibra de curauá (CFC). As propriedades mecânicas de compósitos avaliados neste trabalho são mostradas na Tabela 2.

Reforço	Força Máxima(N)	Alongamento %	Fração Volumétrica de Fibras ( $v_f$ )	Tensão Máxima(MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Fibra de Vidro	543,35 ± (125,37)	3,84	47,43%	126,1 ± (27,9)	1,28
Fibra de Bananeira	406,67 ± (10,6)	3,04	16,39%	228,6 ± (37,71)	1,72
Fibra de Curauá	242,71 ± (16,6)	1,94	19,08%	272,6 ± (51,24)	0,44

Tabela 2. Comparativo dos resultados dos ensaios de tração dos compósitos.

A Tabela 2 mostra que o compósito que apresentou maior resistência mecânica sob tração foi o compósito feito com fibras de curauá que obteve 272,6 MPa, mas com uma fração volumétrica maior ( $v_f = 19,08\%$ ) que o segundo maior resultado que foi o apresentado pela fibra de bananeira ( $v_f = 16,39\%$ ).

Abbas (2013) investigou a resistência mecânica da fibra de vidro contínua e alinhada variando a fração volumétrica da mesma utilizando uma matriz de polietileno de alta densidade HDPE, incluindo nestes compósitos outros materiais como pó madeira, alcançando compósitos que submetidos à tração revelaram resistência de  $\sigma_c = 72,65 \text{ MPa}$  para uma fração volumétrica  $v_f = 8,29\%$  de fibra de vidro contínua e alinhada.

Piyush (2010) investigou a utilização da fibra de bananeira em um compósito de fibras contínuas e alinhadas variando a fração volumétrica  $v_f = 10,03\%$  à  $v_f = 29,48\%$  onde foi encontrado resistência à tração  $\sigma_c = 54,29 \text{ MPa}$  e  $\sigma_c = 103,58 \text{ MPa}$  respectivamente.

Monteiro et al (2006) estudou também o comportamento sob flexão do compósito de fibras de curauá contínuas e alinhadas e verificou um aumento superior, em relação às fibras descontínuas e alinhadas, com o aumento da fração volumétrica de fibras. A fração volumétrica de fibras variou de  $v_f = 0\%$  à  $v_f = 30\%$ , onde foi encontrada resistência à tração de  $\sigma_c = 41,4 \text{ MPa}$  e  $\sigma_c = 94,0 \text{ MPa}$  respectivamente.

Na Tabela 3 estão os resultados de resistência à tração calculados pela Equação (2) a regra das misturas obtidas em função das frações volumétricas encontradas na caracterização dos compósitos de fibras naturais alinhadas. Vale lembrar que essa equação fornece valores teóricos de resistência à tração que na prática podem ser alcançados otimizando o processo de fabricação dos compósitos como o processo de pultrusão ou o processo de infusão à vácuo em que os defeitos são mínimos.

$$\sigma_c = V_f \cdot \sigma_f + V_m \cdot \sigma_m \quad (2)$$

Onde,  $\sigma_c$ ,  $V_f$ ,  $\sigma_f$ ,  $V_m$  e  $\sigma_m$  representam resistência à tração do compósito, fração

volumétrica de fibras, resistência à tração de fibras, fração volumétrica da matriz e resistência à tração da matriz, respectivamente.

Reforço	$V_f = 47,43\%$ (CFV)	$V_f = 16,39\%$ (CFB)	$V_f = 19,09\%$ (CFC)
Fibra de Bananeira	$\sigma_c = 1128,74$	$\sigma_c = 414,08$	$\sigma_c = 475,55$
Fibra de Curauá	$\sigma_c = 494,86$	$\sigma_c = 195,04$	$\sigma_c = 220,83$
Fibra de Vidro	$\sigma_c = 818,87$	$\sigma_c = 307,01$	$\sigma_c = 351,04$

Tabela 3. Tensões (MPa) dos compósitos calculados pela regra das misturas para cada fração volumétrica encontrada.

Aplicando a Equação (2) e utilizando os dados encontrados nos testes de resistência à tração, podemos obter a resistência à tração teórica para cada compósito considerando a mesma fração volumétrica de fibras para todos os compósitos. A Figura 8 mostra os valores de resistência à tração pela regra das misturas.

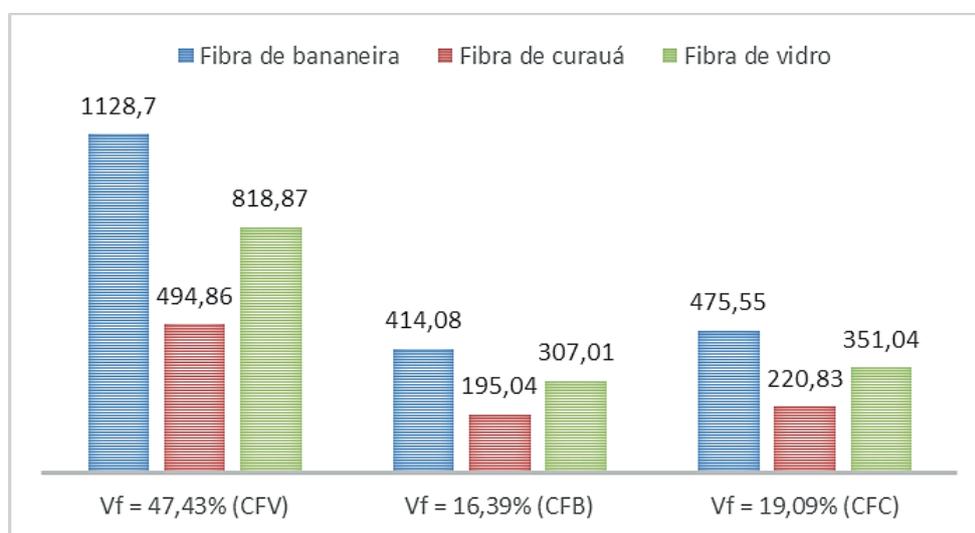


Figura 8. Gráfico dos compósitos calculados pela regra das misturas para cada fração volumétrica.

A Figura 8 mostra os valores de resistência à tração pela regra das misturas considerando fração volumétrica  $v_f = 47,43\%$  (fração volumétrica do compósito de fibras de vidro CFV),  $v_f = 16,39\%$  (fração volumétrica do compósito de fibras de bananeira CFB) e  $v_f = 19,09\%$  (fração volumétrica do compósito de fibras de curauá CFC).

Se a fração volumétrica do compósito de fibra de bananeira São Tomé fosse  $v_f = 47,43\%$  (fração volumétrica do compósito de fibras de vidro) apresentariam resultados de resistência à tração ainda maiores, na casa de  $\sigma_c = 1128,7 \text{ MPa}$ , sendo que a resistência encontrada no ensaio foi para uma fração volumétrica de  $v_f = 16,39\%$ .

A resina utilizada na confecção dos corpos de prova foi à resina poliéster, se fosse utilizada uma resina com resistência mecânica maior, como a resina epóxi, a

resistência à tração dos compósitos seria amplificada.

## 4.2 Análise fractográfica

### 4.3 Fractografia do compósito de fibra de bananeira São Tomé

A fractografia do compósito de fibra de bananeira São Tomé foi feita utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura MEV. A Figura 9 mostra o que a literatura chama de marcas de praia, região mais esbranquiçada onde ocorrem as maiores tensões, o que evidencia a falha da matriz. Essas marcas de praia estão direcionadas para a fibra de bananeira evidenciando também a transferência de carga da matriz para a fibra.

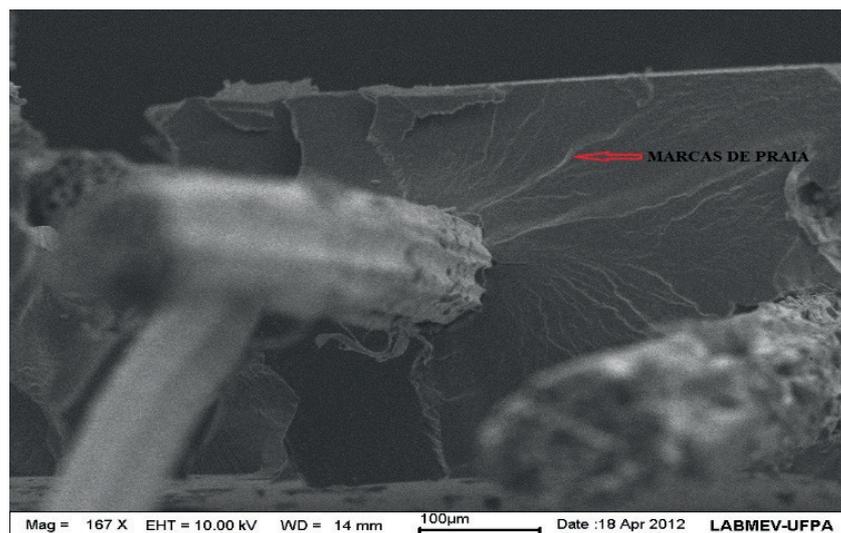


Figura 9. Região de fratura do compósito de fibra de bananeira.

A Figura 10 mostra um vazio que foi causado pelo arrancamento das fibras de bananeira da matriz poliéster, após as mesmas terem sido rompidas, sendo esse mais um mecanismo de falha apresentado pelo compósito.

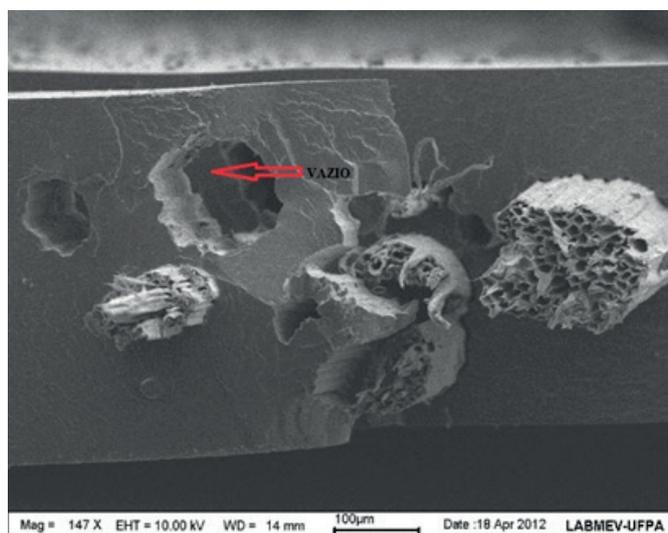


Figura 10. Região de fratura do compósito de fibra de bananeira após falha do compósito.

Na Figura 11 podemos observar a propagação de trincas que culminam na falha do compósito e que se dá na direção longitudinal a direção das fibras.

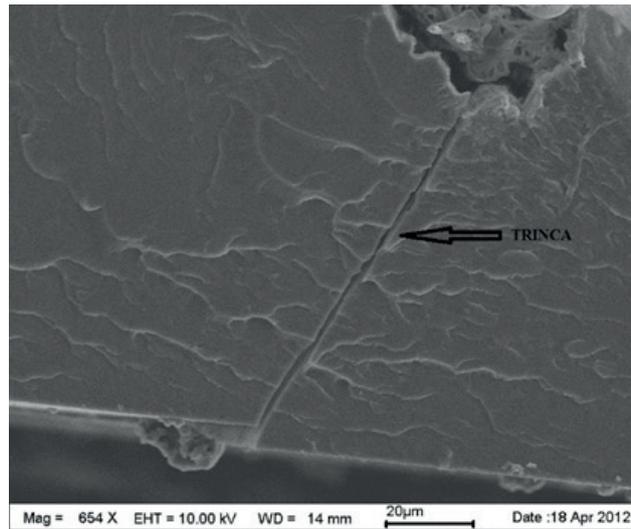


Figura 11. Propagação de trinca na direção longitudinal a direção das fibras.

A Figura 12 mostra o aspecto superficial da fibra de bananeira com a presença de lignina, as micro cavidades e o rompimento das fibrilas, podemos observar também que as fibras tem seção transversal aproximadamente circular.

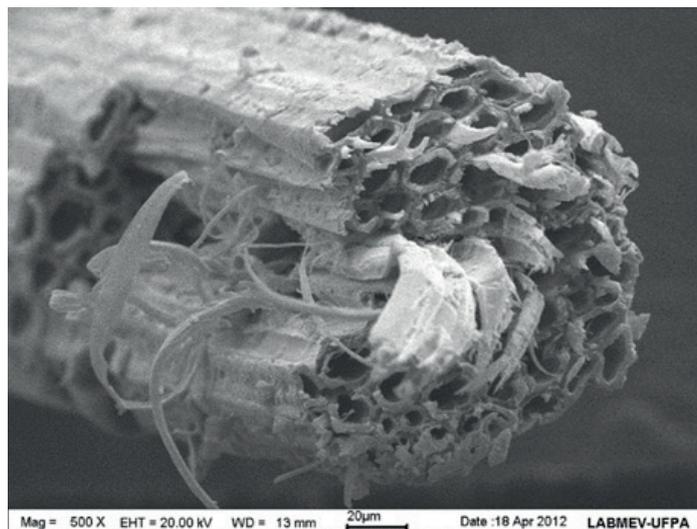


Figura 12. Fibra de bananeira observada no microscópio eletrônico de varredura.

#### 4.4 Fractografia do compósito de fibra de curauá

Na Figura 13 podemos observar que as fibrilas foram rompidas, o que evidencia que a falha do compósito de fibras de curauá foi por rompimento das fibras.

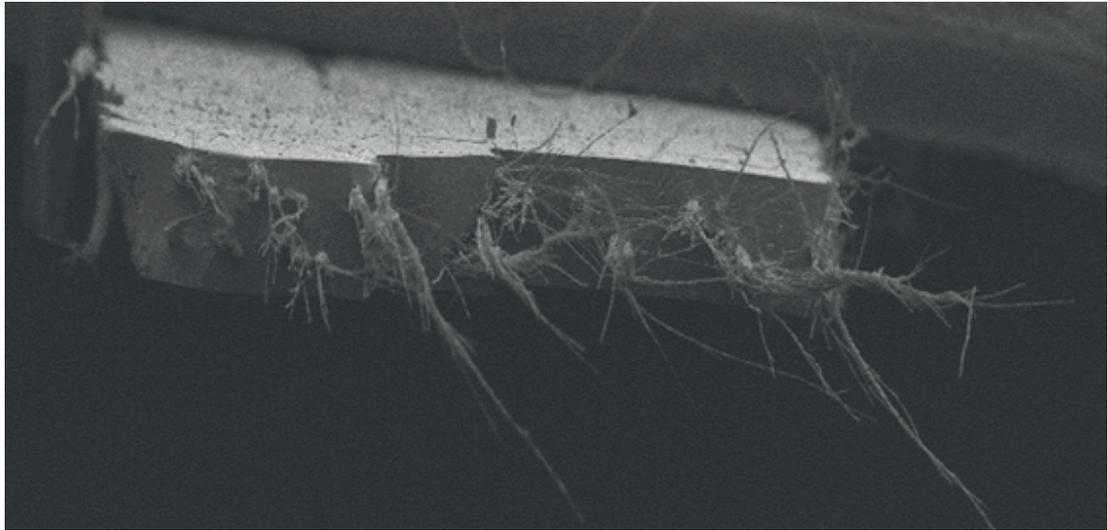


Figura 13. Região de fratura do compósito de fibra de curauá.

A Figura 14 mostra o aspecto superficial da fibra de curauá após a falha do compósito, onde podemos ver o rompimento das micro fibrilas e a presença de irregularidades na superfície.

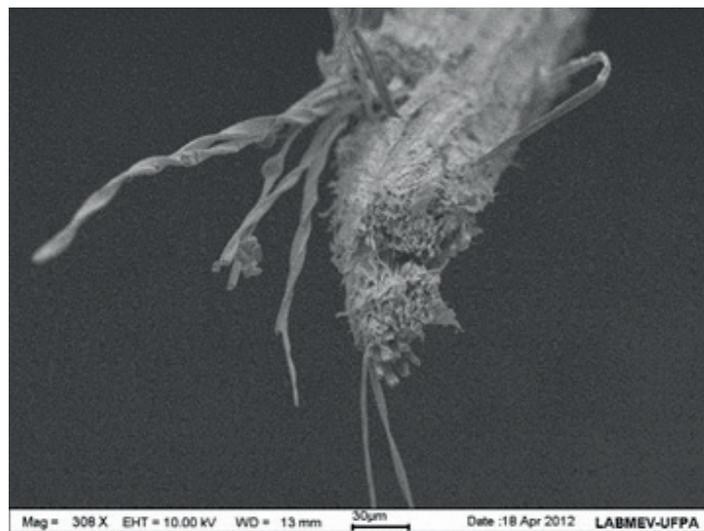


Figura 14. Aspecto superficial da fibra de curauá.

#### 4.5 Fractografia do compósito de fibra de vidro

A Figura 15.a mostra as fibras de vidro rompidas. A fibra de vidro é um material frágil, ou seja, sem deformação elástica. O critério de falha comum para os compósitos de fibras contínuas e alinhadas foi à ruptura das fibras. Na figura 15.b podemos observar as fibras de vidro rompidas e os vazios provocados pelo arrancamento das fibras. Os compósitos de fibra de vidro apresentaram uma maior aderência entre a fibra e a matriz, o que pôde ser comprovado nos ensaios de fração volumétrica com a dificuldade de separação entre a fibra de vidro e a matriz poliéster.

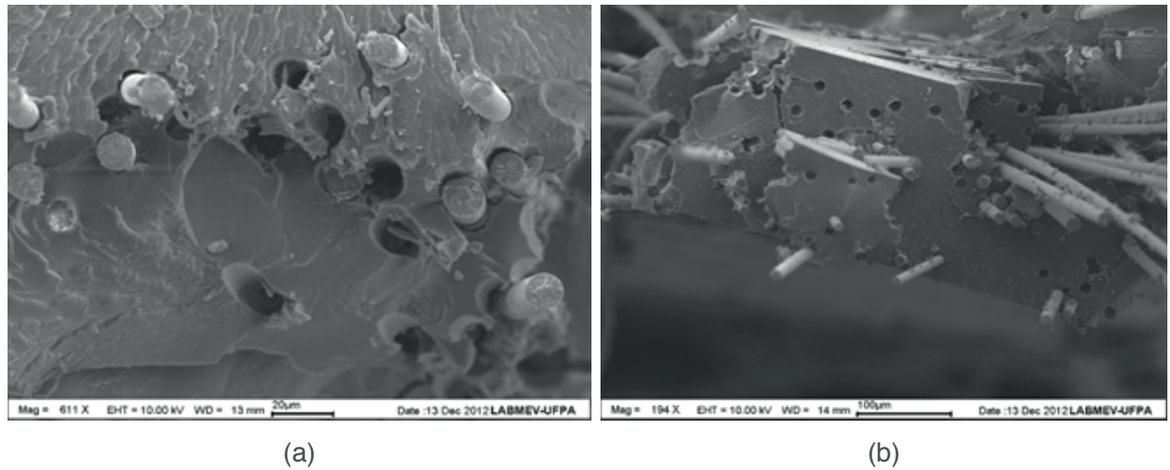


Figura 15. a) Região de fratura obtida em microscopia eletrônica de varredura e b) região de fratura do compósito de fibra de vidro.

## 5 | CONCLUSÃO

O compósito de fibra de curauá apresentou maior resultado de resistência à tração que os compósitos de fibra de bananeira São Tomé, mas com uma fração volumétrica maior, porém se fossem igualadas as frações volumétricas dos compósitos de fibra de bananeira, possivelmente a fibra de bananeira teria resistência mecânica superior.

A análise da fractografia com auxílio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos compósitos mostrou que o mecanismo de falha predominante foi o rompimento das fibras, no caso da bananeira houve arrancamento das fibras, o que indica falta de adesão na interface fibra/matriz, provocado em grande parte das vezes pela ausência de tratamento superficial nas fibras naturais. A análise do aspecto das fibras mostrou que as fibras naturais apresentam seção transversal quase circular com elevada porosidade.

## REFERÊNCIAS

ASTM-D3039-D3039M-08 2008 **Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials**, West Conshohocken, PA, 2008.

ABBAS ZOLFAGHARI, AMIR H. BEHRAVESH, ALIREZA ADLI. **Continuous glass fiber reinforced wood plastic composite in extrusion process: Mechanical properties**. Materials and Design. Maio 2013.

AQUINO, E.M.F. AND MARGARIA, G. **Influence of moisture absorption on the mechanical properties of polyester/fibre glass-E composites**. Proceedings of Second international congress on metallurgical and materials technology, São Paulo, Brazil, 1997.

BARROS, A. R. de F. **Compósitos híbridos: desenvolvimento de configuração e efeitos de umidificação**. Natal: 2006, 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

BAYKUS, O.; AYSEUR, M.; MEHMET, D. **The effect of pre-impregnation with maleated coupling agents on mechanical and water absorption properties of jute fabric reinforced polypropylene and polyethylene biocomposites.** Journal of Composite Materials, v. 50, p.257–267, 2015.

EL BANNA, W. R. **Estudo comparativo de material compósito reforçado por fibras de bananeira e curauá e matriz poliéster.** 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - UFPA. Belém, Pará. 2012.

JOSEPH, S; SREEKALA, M. S; KOSHY, P; THOMAS, S. **Mechanical Properties and Water Sorption Behavior of Phenol–Formaldehyde Hybrid Composites Reinforced with Banana Fiber and Glass Fiber.** Journal of Applied Polymer Science, 109 (3), pp.1439–1446, 2008.

MONTEIRO S. N. **Comportamento Mecânico e Características Estruturais de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Contínuas e Alinhadas de Curauá.** Revista Matéria, v. 11, n. 3, pp. 197 – 203, 2006

NIRMA, U.; JAMIL, M. M. H.; AHMAD, M.; et al. **A review on tribological performance of natural fibre polymeric composites.** Tribol Inter 83:77–104. 2015.

PIYUSH P. GOHILA\* & A. A. SHAIKHB. **Unidirectional Banana–Epoxy-Reinforced Composite: Experimentation And Theoretical Estimation.** Composites: Mechanics, Computations, Applications, An International Journal 1(3), 227–243 (2010)

RASHDI, A. A. A.; SAPUAN, S. M.; AHMAD, M. M. H. M.; KHALINA, A. **Combined effects of water absorption due to water immersion, soil buried and natural weather on mechanical properties of kenaf fibre unsaturated polyester composites (KFUPC).** International Journal of Mechanical and Manufacturing Engineering, 2010; 5(1):11-17.

RODRIGUES, J. S. **Comportamento mecânico de material compósito de matriz poliéster reforçado por sistema híbrido fibras naturais e resíduos da indústria madeireira.** 2008. Dissertação (Mestrado Engenharia Mecânica). Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Pará. 2008.

SILVA, H. S. P da. **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras de curauá e híbridos com fibras de vidro.** Porto Alegre: 2010, 72f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Materiais da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

## EFEITO DE UM ADITIVO ENZIMÁTICO COMERCIAL NA DEGRADAÇÃO DE PEBD EM MEIO SALINO

### **Jéssica Pereira Pires**

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS)

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais,  
Porto Alegre – RS

### **Gabriela Messias Miranda**

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS)

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais,  
Porto Alegre – RS

### **Gabriela Lagranha de Souza**

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS)

Escola de Ciências,  
Porto Alegre – RS

### **Flávia Stürmer de Fraga**

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS)

Escola de Ciências,  
Porto Alegre – RS

### **Alessandro da Silva Ramos**

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS)

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais,  
Porto Alegre – RS

### **Rosane Angélica Ligabue**

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS)

Escola de Ciências,  
Porto Alegre – RS

### **Jeane Estela Ayres de Lima**

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS)

Escola de Ciências,  
Porto Alegre – RS

### **Rogério Vescia Lourega**

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS)

Escola de Ciências,  
Porto Alegre – RS

**RESUMO:** Polietileno vem sendo amplamente utilizado, principalmente no setor de embalagens. Devido as desvantagens de alguns tratamentos para seus resíduos, o desenvolvimento de pesquisas relacionadas a biodegradabilidade é importante para minimizar os efeitos do seu descarte no meio ambiente. O objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento de diferentes composições de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), tais como: PEBD puro e aditivado com enzima comercial, frente a uma degradação hidrolítica. Para isso, foram preparadas duas diluições (5x e 10x) a partir da solução tampão de fosfato-salino (PBS) concentrada 10x. As amostras foram colocadas nas soluções sob agitação, em *shaker* por 45 dias. As amostras foram caracterizadas por

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG), com o intuito de verificar suas modificações nas propriedades térmicas, químicas e morfológicas. As amostras em meio salino, diluído 5x, apresentaram aumento no intervalo das temperaturas de degradação, diminuindo a resistência térmica dos materiais. Observou-se o aparecimento de bandas de absorção referente às ligações OH, C=O e C=C no PEBD aditivado, demonstrando que o aditivo pode ter influência no processo de degradação do polímero. Além disso, houve a formação de biofilme nas amostras incorporadas com a enzima, este comportamento pode ser atribuído a presença do aditivo, capaz de provocar alterações na matriz e atrair os micro-organismos. Desta maneira, conclui-se que o aditivo empregado no PEBD pode ser uma alternativa para minimizar os efeitos causados ao meio ambiente pelos resíduos plásticos.

**PALAVRAS-CHAVE:** PEBD, biodegradação, aditivo enzimático.

**ABSTRACT:** Polyethylene has been widely used by industry, especially in the packaging sector. Due to the disadvantages of some treatments for its residues, it is important to develop research related to its biodegradability to minimize the effects of its disposal in the environment. The objective of this work is to evaluate the behavior of different compositions of Low Density Polyethylene (LDPE), such as: pure LDPE and commercial enzyme additive, and pure enzymatic additive, against hydrolytic degradation. For this, the samples were placed in dilute phosphate buffered saline solution (PBS), 5x and 10x, stirred shaker for 45 days. The samples were characterized by Differential Exploration Calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Scanning Electron Microscopy with Field Emission (SEM), in order to verify changes in thermal properties, chemical and morphological. The samples in 5x diluted medium presented an increase in the degradation temperature range, indicating that this medium was the most aggressive, interfering in the thermal resistance of the materials. The appearance of absorption bands for the OH, C = O and C = C bonds in the additive samples was observed, demonstrating that the additive may have influence on the degradation process of the polymer. In addition, biofilm formation occurred in the samples incorporated with the enzyme, this behavior can be attributed to the presence of the additive, capable of causing changes in the matrix and attracting the microorganisms. It is concluded that the additive can be used as an alternative to minimize the effects caused by plastic waste.

**KEYWORDS:** LDPE, biodegradation, enzymatic additive.

## 1 | INTRODUÇÃO

Os plásticos começaram a ser desenvolvidos no início do século XX, logo após, este tipo de material começou a ser utilizado para a produção de uma ampla gama de

objetos, devido a dois aspectos decisivos: sua versatilidade e o baixo custo. Além disso, outros motivos para o uso cada vez maior dos plásticos são suas características como: durabilidade, estabilidade estrutural e resistência à degradação (PIATTI; RODRIGUES, 2005). Ao mesmo tempo, devido aos seus benefícios, como facilidade de transporte e produção, economia de energia e durabilidade, o plástico vem substituindo outros materiais, tais como: metais, vidros, papéis, entre outros (ECYCLE, 2016).

Dentre as diversas espécies de plásticos conhecidas, destacam-se: o polipropileno (PP), o poliestireno (PS), o politereftalato de etileno (PET), o policloreto de vinila (PVC) e o polietileno (PE) (ABIPLAST, 2016). Entre os usos do PE, o PEBD é o tipo de plástico mais utilizado para a fabricação de embalagem, pois possui grande parte das características ideais, e isto se deve as suas boas características relacionadas à higiene, resistência ao ataque de micro-organismos, e manutenção da qualidade do produto embalado (ECYCLE, 2016).

A substituição dos plásticos sintéticos por biodegradáveis é uma alternativa para minimizar o impacto ambiental dos descartes destes materiais, visto que sofrem degradação com maior facilidade (ROSA; PENTEADO; CALIL, 2000). Porém, a maioria dos plásticos biodegradáveis possuem propriedades que restringem seu emprego, além de serem mais caros em relação aos plásticos convencionais (ROSA; PENTEADO; CALIL, 2000; OJEDA, 2008).

Sendo assim, uma alternativa para amenizar os problemas causados pelos resíduos plásticos no meio ambiente, é a pesquisa e busca por algo que favoreça a degradação destes polímeros, ou a biodegradação (ACHILIAS *et al.*, 2007; LAZAREVIC *et al.*, 2010; FARIA; MARTINS-FRANCHETTI, 2010). Uma alternativa que vem sendo explorada é a obtenção de poliolefinas biodegradáveis, que são obtidas com aditivos especiais, chamados pró-oxidantes ou pró-degradantes. Esses aditivos aceleram o processo de oxidação abiótica catalisando a cisão da cadeia com luz ou calor e iniciando a decomposição em fragmentos oxidados, melhorando a degradabilidade dos polímeros (ROSA; PENTEADO; CALIL, 2000; LIU *et al.*, 2014)

Desta forma, considerando a importância de pesquisas que avaliem o emprego de aditivos para a degradação de poliolefinas, visando minimizar os efeitos causados pelos resíduos plásticos, mas buscando manter as propriedades dos plásticos comuns, o objetivo deste trabalho é avaliar a degradação do polietileno de baixa densidade (PEBD) via ação enzimática (incorporação do aditivo *Pepzyme da PEP Licensing Limited*), sendo este fenômeno chamado de biodegradação.

## 2 | PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas as seguintes amostras: plástico comum comercial (PEBD – PB608 da empresa Braskem), plástico aditivado

com 8% de enzima comercial (92% PEBD + 8% Aditivo) e o aditivo enzimático puro (*Pepzyme da PEP Lisensing Limited*), o qual é composto por 95% de PELBD e 5% de enzima (estes dois materiais foram fornecidos pela empresa Brasilata).

## 2.2 Metodologia

Neste trabalho, foi realizado uma degradação hidrolítica sob condições controladas de agitação, temperatura e pressão, afim de analisar o comportamento de PEBD, PEBD aditivado com enzima e o aditivo enzimático puro quando submetidos a um meio salino. Esta metodologia foi aplicada em três etapas: 1ª etapa, caracterizações das amostras pré-hidrólise; 2ª etapa, ensaio de hidrólise enzimática e 3ª etapa, caracterizações dos produtos pós-hidrólise, conforme a Figura 1. Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Caracterização de Materiais, situado na Escola de Ciências da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS).

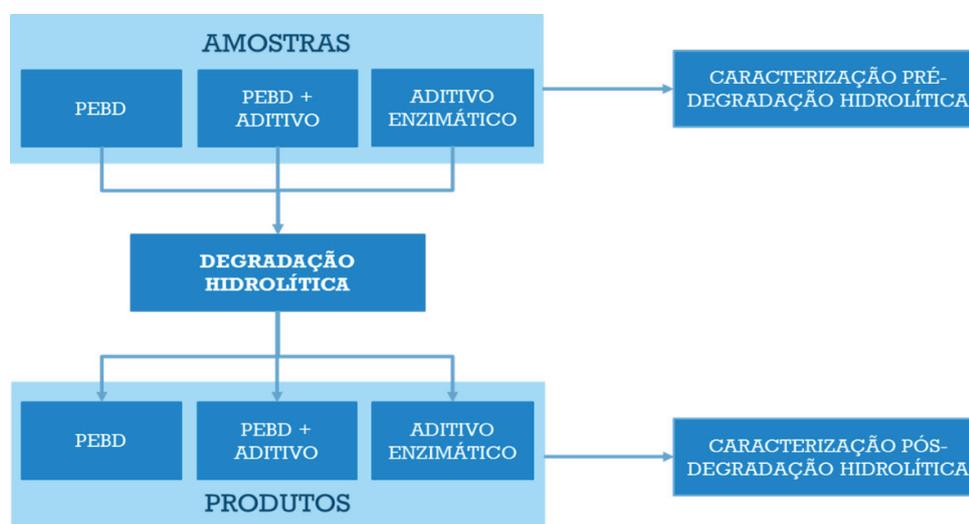


Figura 1. Fluxograma da metodologia realizada.

### 2.2.1 Degradação Hidrolítica

Baseado no trabalho apresentado por Veethahavya *et. al.* (2016), foi realizado um ensaio de degradação hidrolítica das amostras, onde primeiramente foram preparadas duas diluições de 5 e 10x de uma solução tampão de fosfato-salino (PBS) 10x concentrada (marca: LGC Biotecnologia). Posteriormente, as amostras foram colocadas na solução e com o auxílio de um *shaker* foram agitadas por 45 dias a temperatura ambiente e rotação de 50 rpm, conforme ilustrado na Figura 2.

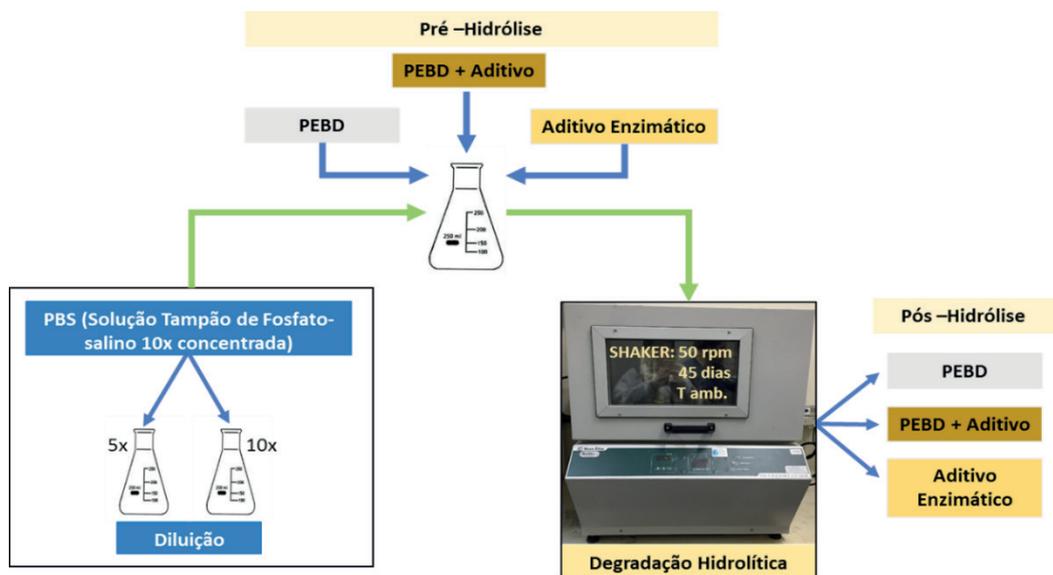


Figura 2. Esquema do ensaio de degradação hidrolítica enzimática.

Para facilitar a leitura do trabalho, foi convencionado que as amostras serão nomeadas de acordo com a Quadro 1.

Amostra		Diluição	Nomenclatura
PEBD comercial	Pré-Hidrólise	-	<b>PEBD puro</b>
	Pós-Hidrólise	5x	<b>C1</b>
		10x	<b>D1</b>
PEBD aditivado com enzima comercial	Pré-Hidrólise	-	<b>PEBD + aditivo</b>
	Pós-Hidrólise	5x	<b>C2</b>
		10x	<b>D2</b>
Aditivo enzimático	Pré-Hidrólise	-	<b>Aditivo</b>
	Pós-Hidrólise	5x	<b>C3</b>
		10x	<b>D3</b>

Quadro 1. Nomenclatura adotada para as amostras.

## 2.2.2 Caracterizações

Nos tópicos a seguir, serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas para verificar as modificações nas propriedades térmicas e químicas dos materiais após o ensaio de hidrólise, bem como avaliar a sua morfologia. Todas as análises foram realizadas em duplicatas.

### 2.2.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial é uma análise que tem por objetivo determinar as propriedades térmicas das amostras. O comportamento térmico das amostras foi avaliado em um calorímetro, modelo Q20 da TA *Instruments*, entre -90

°C e 200 °C, com taxa de 10 °C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio, sendo as temperaturas determinadas a partir do segundo ciclo de aquecimento. Utilizou-se panelinhas de alumínio com cerca de 60 mg de amostra para cada análise. Estas análises foram realizadas no LCM, da Escola de Ciências da PUCRS. Através das medidas de DSC, é possível determinar o grau de cristalinidade das amostras, conforme a Equação 1. Para tanto, foi considerado como valor de referência, a entalpia de fusão para PEBD 100% cristalino ( $\Delta H_{m,c}$ ) sendo aproximadamente 286,6 J/g (Dartora *et al.*, 2015) e  $\Delta H_m$  sendo a entalpia de fusão da amostra.

$$X\% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,c}} \times 100$$

Equação 1

#### 2.2.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de infravermelho foram realizadas a fim de avaliar alterações nas bandas de absorção referente às ligações químicas presentes nas amostras. Para tanto, foi utilizado um equipamento *Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR Spectrometer* e a aquisição do espectro foi feita com o acessório de amostras UATR (acessório de refletância atenuada total universal) no intervalo de número de onda de 4000 a 650 $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.2.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de degradação térmica das amostras foram realizadas em uma termobalança, modelo Q600 da *TA Instruments*, utilizando taxa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 600°C sob atmosfera de gás nitrogênio. Utilizou-se cadinho de platina com cerca de 60 mg de amostra para cada análise. Por meio desta técnica obtêm-se as temperaturas iniciais e finais de degradação das amostras.

#### 2.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

As imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura foram obtidas em equipamento FEI *Inspect F50* no modo de elétrons secundários (SE) disponível no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. Para a análise, cada amostra (aproximadamente 50  $\text{mm}^2$ ) foi fixada a um *stub* e logo após, metalizadas com ouro. Esta técnica foi utilizada para avaliar a morfologia das amostras pré e pós-hidrólise.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Propriedades Térmicas

A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial foi realizada a fim de se obter

as temperaturas de fusão e cristalização dos materiais. Nas amostras analisadas, a análise de DSC apresentou os resultados expressos na Tabela 1.

Em termos de temperatura de fusão e cristalização, os valores obtidos para as amostras pós-hidrólise em comparação com as amostras pré-hidrólise não apresentaram grandes diferenças. A cristalinidade também não mostrou alterações, uma vez que esta propriedade é totalmente dependente da temperatura de fusão, ou seja, se a temperatura de fusão não apresenta grandes variações não há alteração da cristalinidade. Isto significa que o material não sofreu alterações na sua estrutura, mantendo assim o mesmo comportamento térmico após o ensaio de hidrólise enzimática.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>fusão</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>cristalização</sub> (°C)</b>	<b>X%(cristalinidade)</b>
<b>PEBD puro</b>	104,1	88,8	35,5
<b>C1</b>	103,2	87,7	33,9
<b>D1</b>	103,8	87,5	34,9
<b>PEBD + aditivo</b>	104,3	90,9	33,2
<b>C2</b>	103,8	89,6	33,4
<b>D2</b>	103,8	89,5	33,5
<b>Aditivo</b>	104,9	93,8	27,7
<b>C3</b>	104,5	91,5	37,8
<b>D3</b>	104,6	92,0	30,8

Tabela 1. Resultados do DSC.

A razão Análise Termogravimétrica (TG) / Derivada da Análise Termogravimétrica (DTG) foi realizada com o objetivo de avaliar se houveram alterações na temperatura inicial e final de degradação das amostras. A Figura 3 apresenta as curvas de TG/DTG para o PEBD puro, C1 e D1.

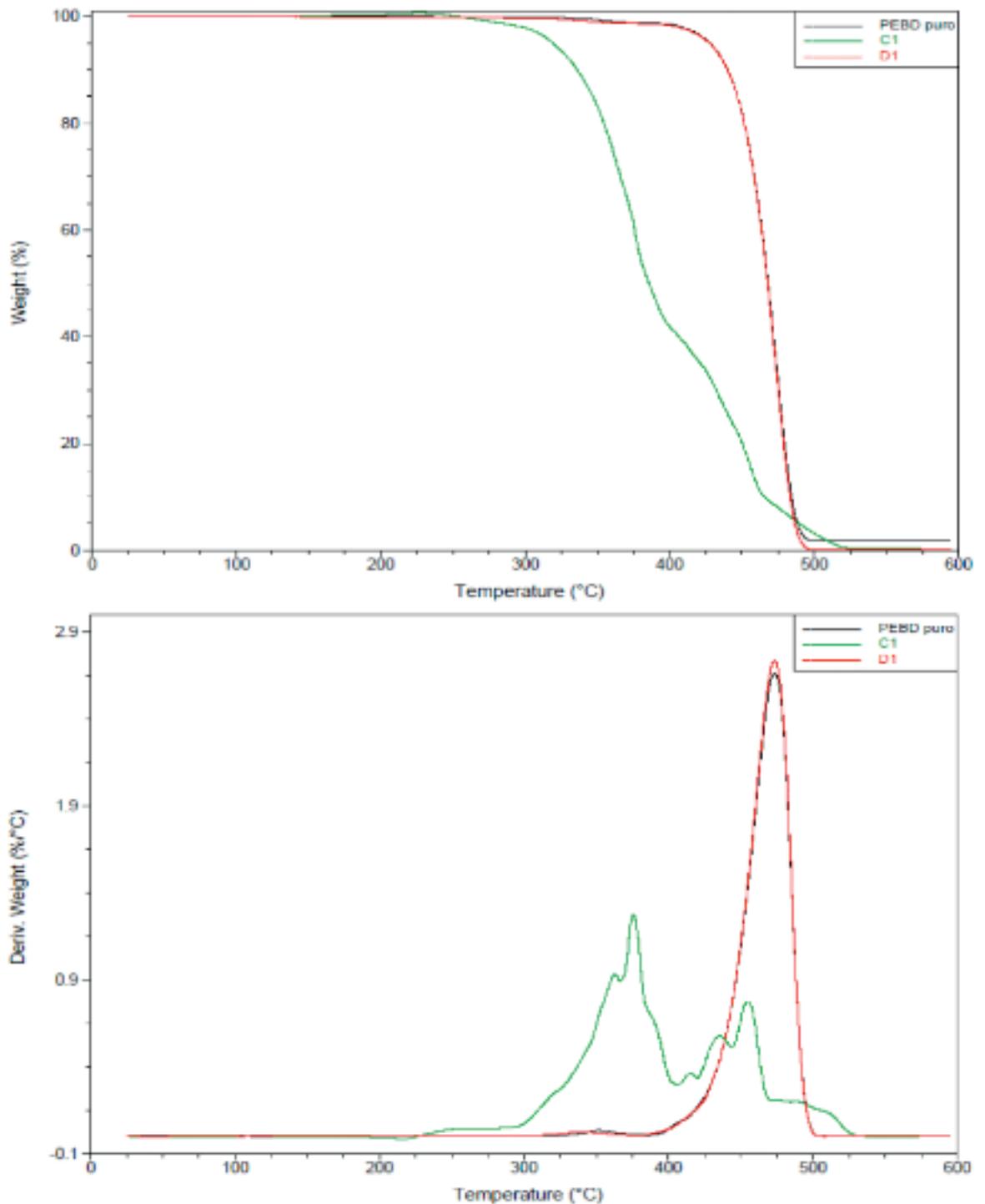


Figura 3. Curva de TG/DTG para PEBD puro.

Por meio dos gráficos apresentados na Figura 3, foram obtidas as temperaturas iniciais e finais de degradação para PEBD puro, as quais são, respectivamente, 401,05 °C e 485,79 °C. Já para C1 e D1, as temperaturas iniciais de degradação foram, respectivamente, 246,76°C e 410,35 °C, e as temperaturas finais de degradação foram, respectivamente, 512,06 °C e 485,95 °C. Desta maneira, foi possível observar que a degradação térmica de C1 ocorreu em dois estágios quando comparado a de PEBD puro e D1 que ocorreu em apenas um estágio. Além disso, o intervalo de temperaturas relativo à degradação térmica de C1 aumentou, indicando assim uma

menor resistência térmica e a presença de compostos voláteis quando comparado a PEBD puro e D1. A Figura 4 apresenta as curvas de TG/DTG para o PEBD + aditivo, C2 e D2.

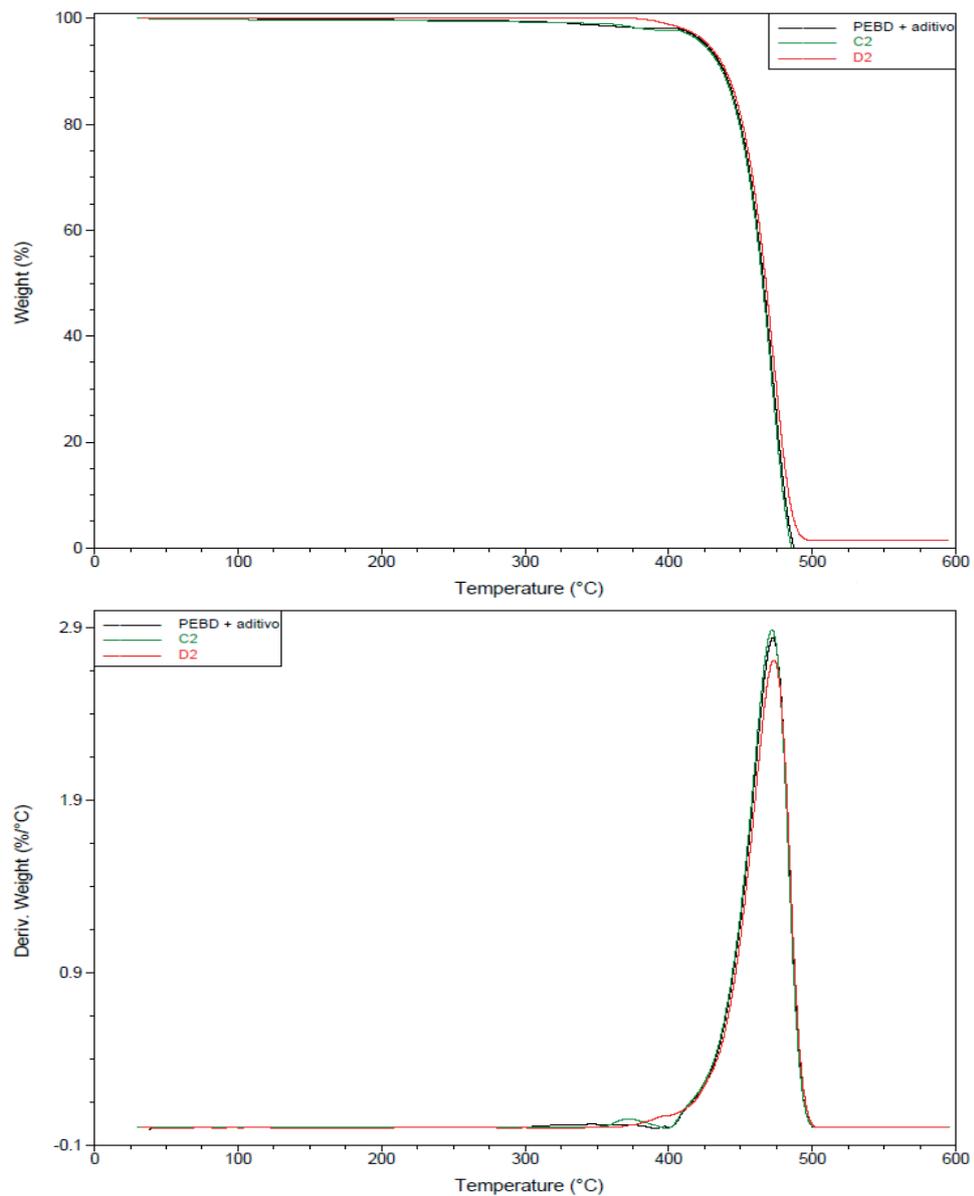


Figura 4. Curva de TG/DTG para PEBD aditivado com enzima.

Para o PEBD + aditivo, as temperaturas iniciais e finais de degradação foram, respectivamente, 381,87 °C e 484,84 °C. Já para C2 e D2, as temperaturas iniciais de degradação foram, respectivamente, 272,94 °C e 389,98 °C, e as temperaturas finais de degradação foram, respectivamente, 468,25 °C e 485,58 °C. Observou-se que tanto C2 quanto D2 apresentaram sua degradação térmica em um estágio quando comparados com PEBD + aditivo, ou seja, apresentando o mesmo comportamento térmico. No entanto, quando avaliou-se os intervalos de degradação destas amostras, foi observado que para C2 este intervalo é maior e a temperatura inicial é menor quando comparado com PEBD + aditivo e D2. Isto indica que houve diminuição da

resistência térmica das amostras, indicando sua maior susceptibilidade a degradação. A Figura 5 apresenta as curvas de TG/DTG para o Aditivo, C3 e D3.

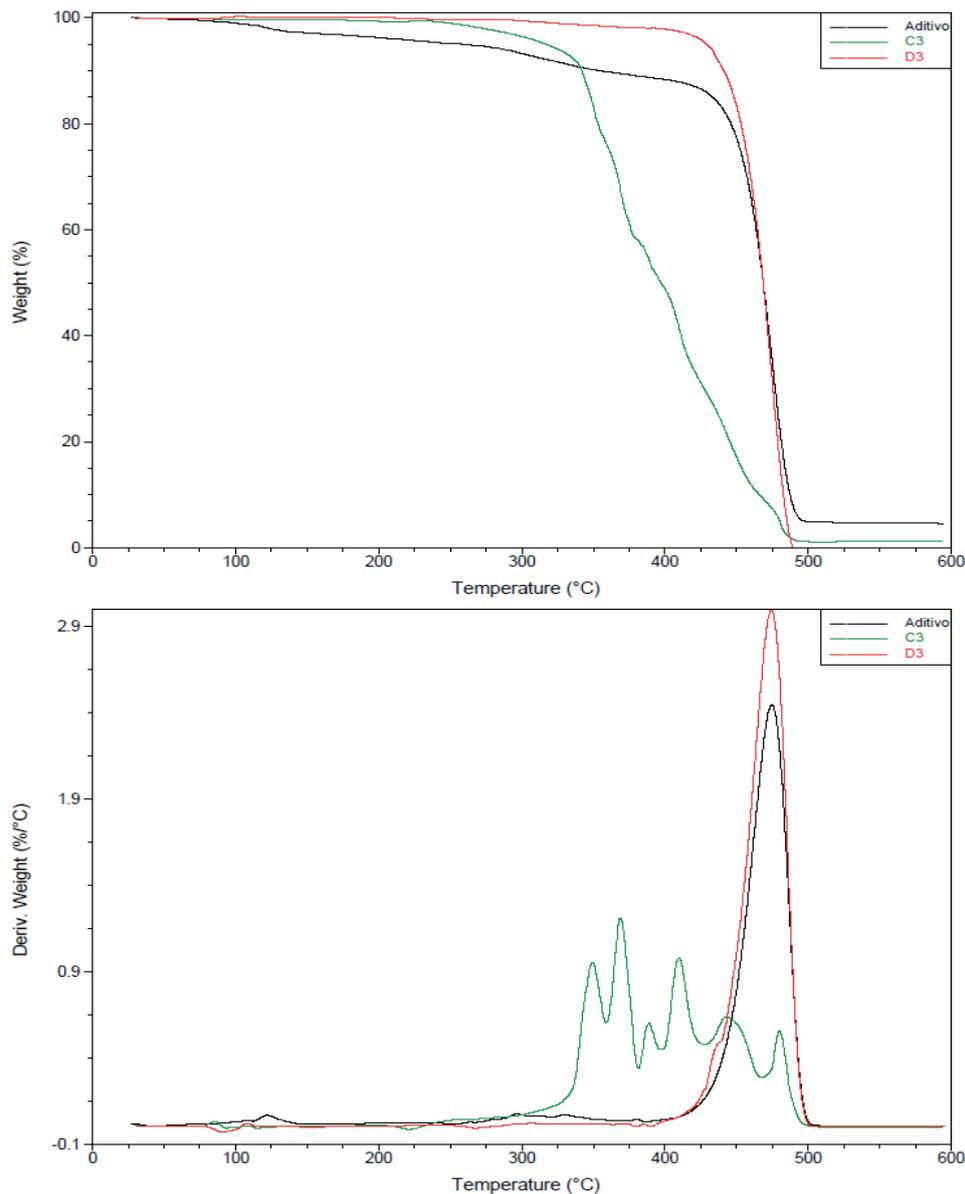


Figura 5. Curva de TG/DTG para o aditivo.

Para o Aditivo as temperaturas iniciais e finais de degradação foram, respectivamente, 281,4 °C e 486,9 °C. Já para C3 e D3, as temperaturas iniciais de degradação foram, respectivamente, 260,27°C e 289,76 °C, e as temperaturas finais de degradação foram, respectivamente, 484,7 °C e 486,24 °C. Observou-se que C3 apresentou sua degradação térmica em múltiplos estágios quando comparado com Aditivo e D3. Quando avaliou-se os intervalos de degradação de C3, foi observado que este intervalo é maior e a temperatura inicial é muito menor quando comparado com Aditivo e D3. No entanto, quando comparamos com a amostra de PEBD utilizada para o ensaio de hidrólise de meio diluído 5x, C1, nota-se que suas DTG são muito parecidas, havendo deslocamento de alguns picos e separação de outros. Além deste

comportamento ser muito próximo ao da matriz em mesmo meio, a enzima presente no aditivo também colabora para este comportamento térmico.

### 3.2 Características Estruturais

A análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier foi realizada para verificar se houveram alterações nas bandas de absorção das amostras referentes às ligações químicas presentes. Na Figura 6, podemos observar o espectro de infravermelho de PEBD puro, C1 e D1.

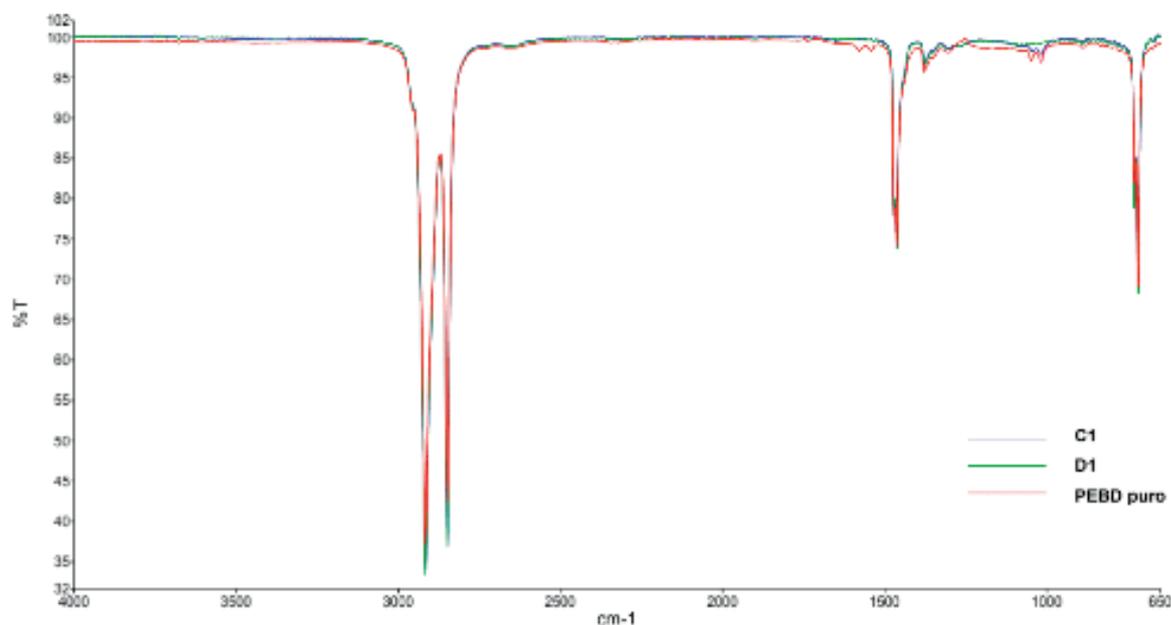


Figura 6. Espectro de infravermelho de PEBD puro.

Conforme esperado, devido às propriedades do PEBD e sua baixa degradabilidade, pode ser visualizado na Figura 6, o desaparecimento de duas bandas de absorção das amostras diluídas, C1 e D1, que foram observadas nas bandas de aproximadamente 1540 cm<sup>-1</sup> e 1017 cm<sup>-1</sup> do PEBD puro. Segundo a literatura (GULMINE *et al.*, 2003; GUPTA *et al.*, 2014) estas bandas estão associadas a estabilizantes que podem ter sido adicionados no processo de polimerização do PEBD. Sendo assim, a ausência destas bandas nas amostras C1 e D1 podem ser explicadas por uma possível reação entre o meio salino e o estabilizante do PEBD. Na Figura 7, podemos observar o espectro de infravermelho de PEBD + aditivo, C2 e D2.

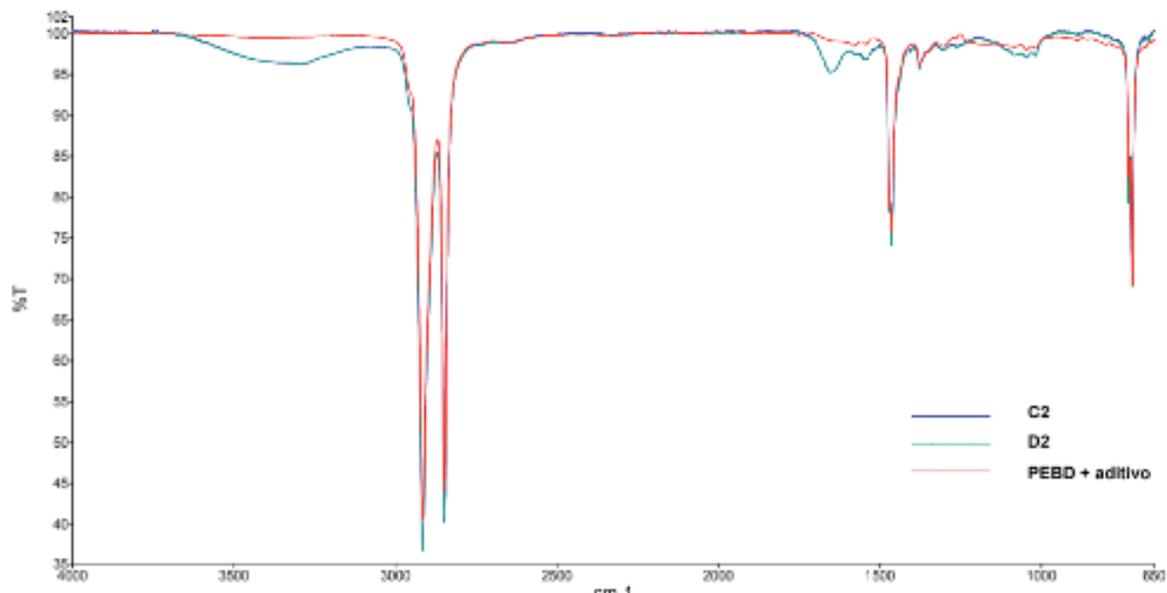


Figura 7. Espectro de infravermelho do PEBD aditivado com a enzima.

A partir da Figura 7 observou-se que houve alterações nas bandas de  $3297\text{ cm}^{-1}$ ,  $1725\text{ cm}^{-1}$  e  $1653\text{ cm}^{-1}$  das amostras C2 e D2 em relação ao PEBD + aditivo, estas bandas estão associadas, respectivamente, as ligações OH, C=O e C=C. A banda correspondente a ligação OH ( $3297\text{ cm}^{-1}$ ), pode ser atribuída a absorção de água, uma vez que o aditivo é enzimático e devido a isto, possui componentes hidrofílicos em sua composição. Segundo Albertsson *et al.* (1987), o aparecimento da banda correspondente a carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos ( $1725\text{ cm}^{-1}$ ), pode indicar o início da degradação, visto que estes podem ser produzidos por agentes oxidantes, sendo atacados por micro-organismos que degradam os segmentos mais curtos de cadeias. Além disso, de acordo com a literatura, o aumento do grupo etileno insaturado ( $1653\text{ cm}^{-1}$ ), ocasiona a diminuição da hidrofobicidade, facilitando a acessibilidade para a degradação microbiana (POTTS *et al.*, 1973). Salienta-se que não houve variações entre os espectros das amostras pós-hidrolise em diferentes diluições (5x e 10x).

Na Figura 8, podemos observar o espectro de infravermelho do aditivo, C3 e D3.

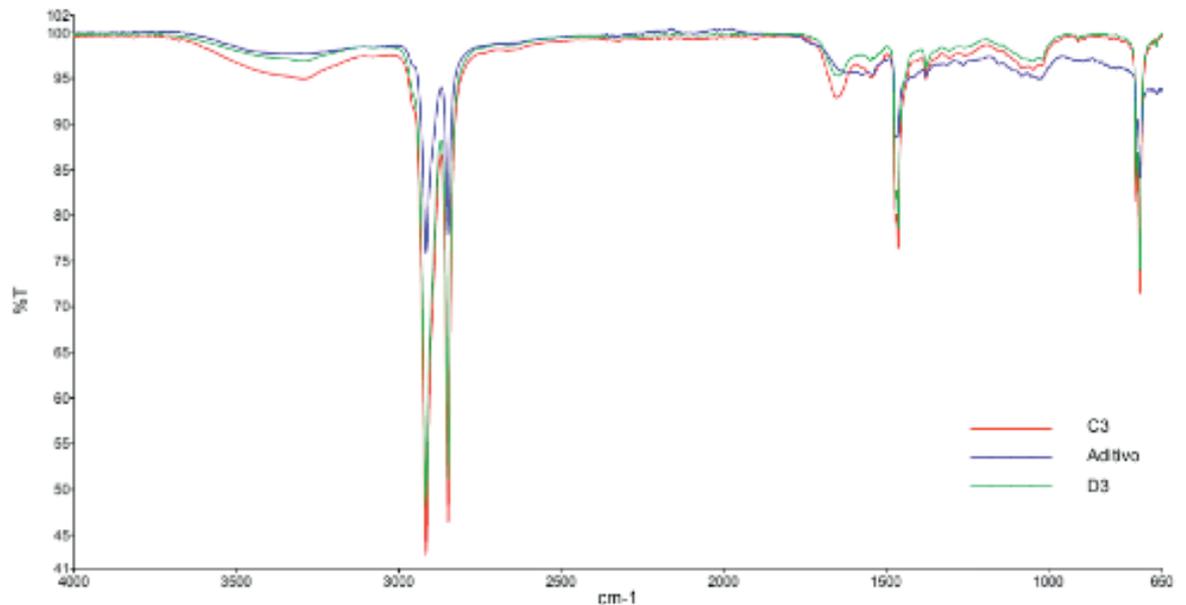


Figura 8. Espectro de infravermelho do aditivo enzimático.

Na Figura 8 foi observado que houve um aumento nas bandas de  $3296,8 \text{ cm}^{-1}$  e  $1654,9 \text{ cm}^{-1}$  das amostras C3 e D3 em relação ao aditivo, estas bandas estão associadas, respectivamente, as ligações OH (correspondente à absorção de água) e C=O de ácidos carboxílicos (correspondente ao início do processo de degradação do material). Observou-se também que houve diferença entre as amostras pós-hidrólise com diferentes diluições. Isto pode estar relacionada ao fato de que a amostra C3 foi submetida ao meio mais concentrado (5x).

### 3.3 Morfologia

A Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) foi utilizada para avaliar se houve modificações na morfologia das amostras. A Figura 9 apresenta as imagens de MEV-FEG para o PEBD puro, C1 e D

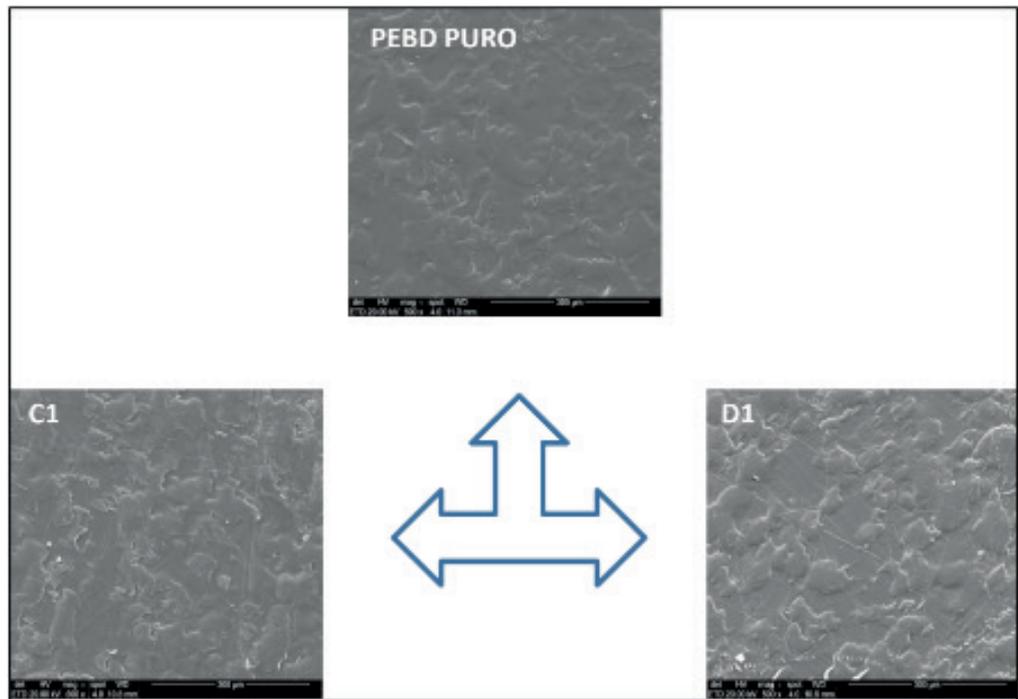


Figura 9 . Imagens de MEV - FEG para o PEBD puro

Observou-se que as amostras C1 e D1 não apresentaram modificações morfológicas quando comparadas com a de PEBD puro, e também não se identificou diferenças entre as amostras C1 e D1. A Figura 10 apresenta as imagens de MEV-FEG para o PEBD + aditivo, C2 e D2.

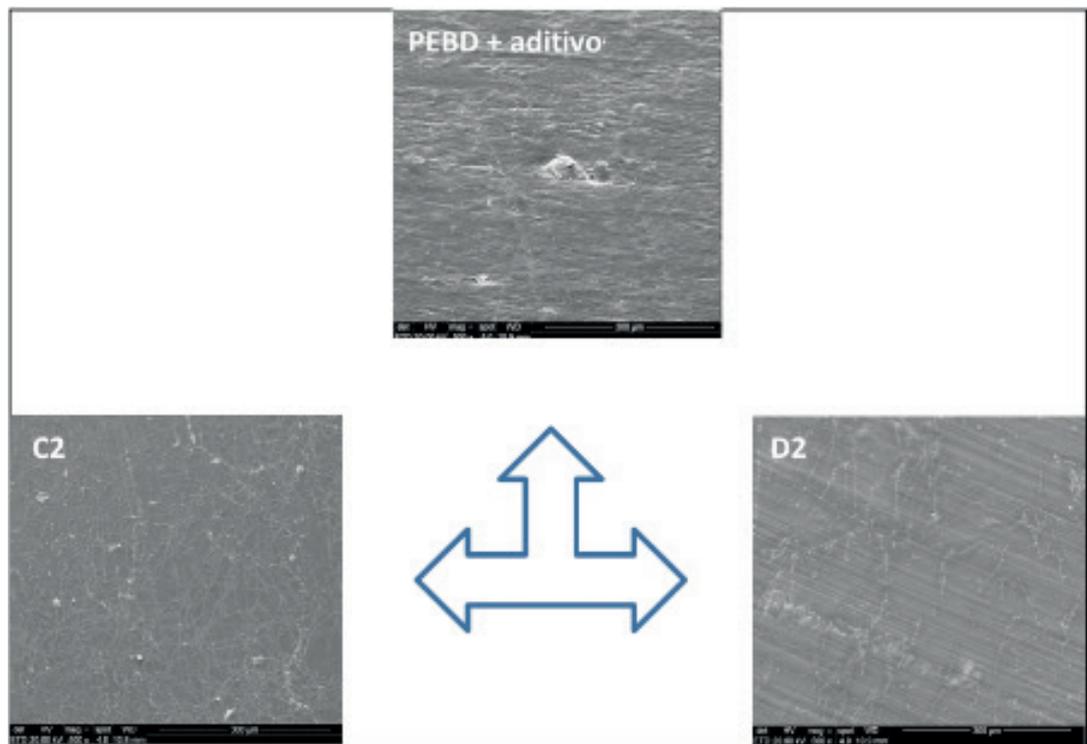


Figura 10. Imagens de MEV-FEG para o PEBD aditivado com enzima.

A partir da Figura 10, observou-se que a morfologia das amostras C2 e D2 mudaram em relação à do PEBD + aditivo, sendo observado a presença de hifas (polissacarídeos excretados pelos micro-organismos) aderidas à superfície da amostra, conforme dados da literatura (MATSUNAGA; WHITNEY, 2000). Os micro-organismos e seus polissacarídeos são responsáveis pela formação do biofilme (FORD, 1993; FLETCHER, 1996; GU, 2003). A biodegradação depende da formação de biofilme, seguida pela quebra do polímero em oligômeros de baixo peso molecular, provavelmente devido às enzimas secretadas pelos micróbios, e após são facilmente assimilados por eles (ARKATKAR *et al.*, 2009).

A formação do biofilme pode ter ocorrido devido à presença da enzima nas amostras, o que possibilita a degradação do PEBD. Notamos também que há uma diferença entre as amostras com diferentes diluições, C2 e D2. A amostra C2 apresenta maior quantidade de polissacarídeos excretados, pois como o meio desta amostra foi diluído apenas 5x, este aumento da concentração aumenta também a degradação superficial da amostra, o que facilita a ação de micro-organismos. A Figura 11 apresenta as imagens do MEV-FEG para o Aditivo, C3 e D3.

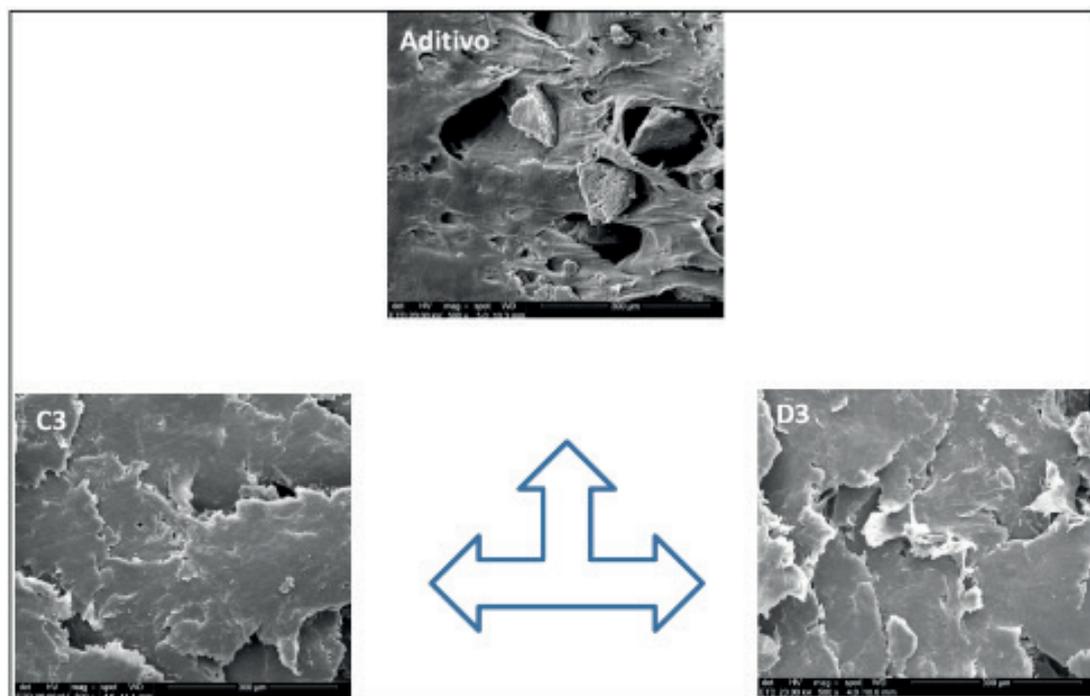


Figura 11. MEV-FEG para o Aditivo.

Pelas imagens de MEV-FEG não foi possível observar alterações morfológicas na amostra C3 e D3 em relação ao Aditivo. Convém salientar que este aditivo apresenta porosidade na sua estrutura, o que não foi verificado nas amostras PEBD puro e PEBD + aditivo, o que pode ter dificultado a visualização das alterações ocorridas.

## 4 | CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados para as propriedades térmicas obtidos pela análise de DSC, verificou-se que as temperaturas de fusão e cristalização, assim como a cristalinidade das amostras, não apresentaram alterações após a degradação hidrolítica nas condições utilizadas (45 dias à temperatura ambiente). No entanto, para a análise de TGA, as amostras em meio salino, diluído 5x, apresentaram um aumento do intervalo das temperaturas de degradação, indicando que o meio mais concentrado foi mais agressivo, diminuindo a resistência térmica dos materiais, sugerindo uma maior degradabilidade da amostra.

Ao mesmo tempo, ocorreu o surgimento de algumas bandas de absorção referente às ligações OH (indicando a absorção de água no material), C=O (associado ao início da degradação do material) e C=C (associado a diminuição da hidrofobicidade do material), nas amostras aditivadas em ambos os meios. A partir disso, pode-se concluir que o aditivo favoreceu a absorção de água no material, e por consequência, a ação dos micro-organismos, acelerando o processo de degradação do polímero aditivado em relação ao PP puro. Além disso, foram constatadas alterações morfológicas no PEBD aditivado, exibindo a formação de biofilme para as duas diluições, entretanto, as amostras de PEBD + aditivo colocadas no meio salino, diluído 5x (C2), apresentaram maiores quantidades de polissacarídeos excretados (hifas), isto pode ser decorrente da adição da enzima que possivelmente provocou alterações na matriz, demonstrando-se atrativa aos micro-organismos, permitindo assim, a degradação hidrolítica.

Levando em consideração os resultados obtidos a partir das caracterizações (DSC, FTIR, TGA e MEV-FEG), pode-se concluir que PEBD aditivado apresenta maiores alterações após o ensaio de degradação hidrolítica em comparação com o PEBD comercial. Isto sugere que à presença do aditivo enzimático *Pepzyme* facilita e possibilita a ocorrência da biodegradação do material, podendo ser utilizados como uma possível alternativa para minimizar impacto ambiental causado pelos resíduos de PEBD.

## REFERÊNCIAS

ABIPLAST. **Os plásticos**. 2016. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/site/os-plasticos>> Acesso em: 28 de agosto de 2016.

ACHILIAS, D. S., ROUPAKIAS, C. P., MEGALOKONOMOS, A. A., LAPPAS, E. V., ANTONAKOU. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 3, p. 536-542, 2007.

ALBERTSSON, A. C., ANDERSSON, S. O., KARLSSON, S. The mechanism of biodegradation of polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 18, n. 1, p. 73-87, 1987.

ARKATKAR, A., ARUTHELVI, J., SUDHAKAR, M., BHADURI, S., UPPARA, P. V., DOBLE, M. Approaches to enhance the biodegradation of polyolefins. **The Open Environmental Engineering Journal**, v. 2, n. 1, 2009.

DARTORA, P., SANTANA, R., MOREIRA, A. The influence of the long chain branches of LLDPE on processability and physical properties. **Polímeros**, 25, 6, 531-539, 2015.

ECYCLE. **De onde vêm e o que são os plásticos?** 2016. Disponível em: <<http://www.ecycle.com.br/component/content/article/35/676-de-onde-vem-e-o-que-sao-os-plasticos.html>> Acesso em: 26 de agosto de 2016.

FARIA, A. U., MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Biodegradação de filmes de polipropileno (PP), poli (3-hidroxibutirato) (PHB) e blenda de PP/PHB por micro-organismos das águas do Rio Atibaia. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 141-147, 2010.

FLETCHER, M. Diversity of surfaces and adhesion strategies. **Bacterial adhesion: molecular and ecological diversity**, v. 19, n. 1, 1996.

FORD, T. E. The microbial ecology of water distribution and outfall systems. **Aquatic Microbiology: An ecological approach**. 1993.

GU, J. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 52, n. 2, p. 69-91, 2003.

GULMINE, J. V., JANISSEK, P. R., HEISE, H. M., AKCELRUD, L. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, n. 3, p. 385-397, 2003.

GUPTA, N., SAXENA, R. K., SHARMA, B., SHARMA, S., AGRAWAL, A. K., JASSAL, M., MANCHANDA, R. K. Leaching of plastic polymers by plastic vials used for storing homoeopathic medicines: A preliminary study. **Indian Journal of Research in Homoeopathy**, v. 8, n. 2, p. 95, 2014.

LAZAREVIC, D., Aoustina, E., BUCLET, N., BRANDT, N. Plastic waste management in the context of a European recycling society: Comparing results and uncertainties in a life cycle perspective. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, p. 246-259, 2010.

LIU, X., GAO, C., SANGWAN, P., YU, L., TONG, Z. Accelerating the degradation of polyolefins through additives and blending. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 18, 2014.

MATSUNAGA, M., WHITNEY, P. J. Surface changes brought about by corona discharge treatment of polyethylene film and the effect on subsequent microbial colonisation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 70, n. 3, p. 325-332, 2000.

OJEDA, T. F. M. **Biodegradabilidade de materiais poliméricos**. Rio Grande do Sul. 2008. 128 p. Tese de Doutorado – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

PIATTI, T. M., RODRIGUES, R. A. F. Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais. **Maceió. Edufal**, 2005.

POTTS, J. E., CLENDINING, R. A., ACKART, W. B., NIEGISCHE, W. D. **In Polymer Science and Technology**, Editora: J. Guillet, 1973.

ROSA, D. S., PENTEADO, D. F., CALIL, M. R. Propriedades Térmicas e Biodegradabilidade de PCL e PHB em um Pool de Fungos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 75-80, jun. 2000.

VEETHAHAVYA, K. S., RAJATH, B. S., NOOBIA, S., KUMAR, B. M. Biodegradation of Low Density Polyethylene in Aqueous Media. **Procedia Environmental Sciences**, v. 35, p. 709-713, 2016.

## PREPARAÇÃO DE MICROESFERAS DE QUITOSANA/ ARGILA PARA USO COMO SISTEMA CARREADOR DO IBUPROFENO

### **Matheus Aleixo Maciel**

Universidade Federal de Campina Grande  
Campina Grande – PB

### **Bárbara Fernanda Figueiredo dos Santos**

Universidade Federal de Campina Grande  
Campina Grande – PB

### **Hanniman Denizard Cosme Barbosa**

Universidade Federal de Campina Grande  
Campina Grande – PB

### **Albaniza Alves Tavares**

Universidade Federal de Campina Grande  
Campina Grande – PB

### **Pedro Henrique Correia de Lima**

Universidade Federal de Campina Grande  
Campina Grande – PB

### **Suédina Maria de Lima Silva**

Universidade Federal de Campina Grande  
Campina Grande – PB

**RESUMO:** O objetivo deste trabalho foi preparar microesferas de quitosana/montmorilonita, pelo método de precipitação, para encapsulamento do fármaco ibuprofeno, visando o estudo da liberação controlada do mesmo, mediante ensaio *in vitro*. A influência dos parâmetros de processo (fluxo de injeção e fluxo de ar no sistema de arraste) nas dimensões e propriedades físicas dos bionanocompósitos, como microestrutura e grau de inchamento, assim como, as

propriedades de liberação do fármaco, foram avaliadas. Os resultados mostraram que os parâmetros de processo afetaram o tamanho e a distribuição de tamanho das microesferas. De acordo com os dados de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), as dimensões das microesferas variaram de 0,4 mm a 1,0 mm. As microesferas apresentaram uma microestrutura porosa, sendo o tamanho dos poros e o percentual de porosidade afetados pelos parâmetros de processo e, também, pela presença da montmorilonita. O grau de inchamento também foi afetado. As microesferas que apresentaram maior grau de inchamento foram aquelas preparadas com montmorilonita na menor vazão de fluxo de ar no sistema de arraste. Os ensaios de liberação do fármaco, em solução tampão PBS pH 7,2, realizados em espectrofotômetro UV-Vis, mostraram que as microesferas preparadas com maior fluxo de ar e menor teor de argila, liberaram uma maior quantidade de fármaco. Estes resultados indicam que os bionanocompósitos de quitosana/montmorilonita preparados podem ser suportes promissores para sistemas de liberação controlada do ibuprofeno.

**PALAVRAS-CHAVE:** Bionanocompósitos, Quitosana, Montmorilonita, Ibuprofeno, Liberação controlada.

**ABSTRACT:** The objective of this work was

to prepare chitosan/montmorillonite microspheres, by the precipitation method, to encapsulate the drug ibuprofen, aiming the study of the controlled release of the ibuprofen, by in vitro test. The influence of the process parameters (injection flow and airflow in the drag system) on the dimensions and physical properties of bionanocomposites, such as microstructure and degree of swelling, as well as the drug release properties was evaluated. The results showed that the process parameters affected the size and size distribution of the microspheres. According to the optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) data, the dimensions of the microspheres ranged from 0.4  $\mu\text{m}$  to 1.0  $\mu\text{m}$ . The microspheres presented a porous microstructure, being the pore size and percentage of porosity affected by the process parameters and also by the presence of montmorillonite. The degree of swelling was also affected. The microspheres that showed the highest swelling were those prepared with montmorillonite at the lowest airflow rate in the drag system. The drug release tests, in PBS buffer solution pH 7.2, performed in a UV-Vis spectrophotometer, showed that the microspheres prepared with higher airflow and lower clay content released a greater amount of drug. These results indicate that prepared chitosan/montmorillonite bionanocomposites may be promising carriers for controlled release systems of ibuprofen.

**KEYWORDS:** Bionanocomposites, Chitosan, Montmorillonite, Ibuprofen, Controlled release.

## 1 | INTRODUÇÃO

O ibuprofeno (IBU), ácido acético  $\alpha$ -metil-4-(2-metilpropil)-benzeno, é um importante fármaco anti-inflamatório não esteroide hidrofóbico (Perumal, 2001), utilizado no tratamento de artrite reumatoide, osteoartrite e dor moderada. A sua utilização é muitas vezes limitada devido aos efeitos colaterais frequentes que afetam o trato gastrointestinal e o sistema nervoso central (Zheng *et al.*, 2007). Reações como indigestão, náuseas, diarreia, acidez, dor de estômago e úlceras podem ser causadas pelo uso do ibuprofeno. Outros efeitos adversos incluem sonolência, vertigem, zumbidos nos ouvidos, perturbações visuais, retenção de água e dificuldades respiratórias (Arida *et al.*, 1999; Cox *et al.*, 1999). Estes problemas podem ser reduzidos por meio da preparação de uma formulação capaz de controlar a liberação deste fármaco e melhorar sua eficácia terapêutica. Outro fator que exige uma formulação de liberação controlada é a meia-vida curta (1-3 h) do IBU (Valot *et al.*, 2009).

Polímeros biodegradáveis são úteis como sistema de liberação controlada de fármacos. Dentre eles, a quitosana tem sido extensivamente investigada para tal aplicação (Xiong e He, 2012). A quitosana é um polissacarídeo natural, semicristalino, catiônico composto de unidades de repetição de D-glucosamina e N-acetil-glucosamina obtida a partir da desacetilação da quitina (Yang *et al.*, 2014), principal componente da carapaça de crustáceos e o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza,

perdendo apenas para a celulose (Chenite *et al.*, 2000). Este biopolímero pode ser facilmente dissolvido em soluções de ácidos fracos, devido à protonação de seus grupos amina, sendo o ácido acético o solvente mais empregado. E por apresentar alta hidrofiliabilidade, em função do grande número de grupos hidroxila e grupos amina presentes na sua cadeia polimérica, apresenta propriedades específicas (antimicrobianas e mucoadesiva) que possibilita sua utilização como biomaterial na forma de micropartículas, gel, microfibras e membranas (Silva *et al.*, 2012). Este biopolímero tornou-se interessante não só por ser oriundo de um recurso renovável abundante, mas também por ser biocompatível, biodegradável, apresentar capacidade antioxidante, antimicrobiana, anti-inflamatória, cicatrizante e quando em contato com células humanas não provocar reações adversas. Além do mais, pode ser degradado por enzimas amplamente encontradas no corpo humano gerando resíduos não tóxicos (Bagheri-Khoulenjani *et al.*, 2009; Dash *et al.*, 2011).

Para aplicação em sistema de liberação controlada de fármacos, a quitosana é, geralmente, reticulada com diversos agentes de reticulação, tais como glutaraldeído, formaldeído, tripolifosfato, etileno-glicol, e dissulfureto de éter diglicidílico (Babu *et al.*, 2008; Kawadkar e Chauhan, 2012) e pode ser amplamente utilizada na liberação controlada de fármacos no estômago por via oral. Outra abordagem, tem sido o uso de retículos poliméricos interpenetrantes (IPN) de quitonana com metil celulose, com poli(óxido de etileno-g-acrilamida) e com acrilamida-g-poli(álcool vinílico) (Agnihotri e Aminabhavi, 2006; Rao *et al.*, 2006; Rokhade *et al.*, 2007; Sullad *et al.*, 2010) e, o uso de blendas de quitosana com polímeros hidrofílicos sintéticos tais como poli(acetato de vinila) (Vasudev *et al.*, 1997), poli etilenoglicol (Wang *et al.*, 2007), poli(óxido de etileno) (Agnihotri e Aminabhavi, 2006) e poli(álcool vinílico) (Vidyalakshmi *et al.*, 2004; Rao *et al.*, 2006; Xiong e He, 2012). Contudo, estudos sobre o desenvolvimento de híbridos quitosana/argila para sistemas carreadores de fármacos não tem sido tão difundidos. Mas, é sabido que híbridos de quitonana/argila têm um grande potencial em formulações de liberação controlada de IBU devido aos vários benefícios que podem ser alcançados com esta associação. Dentre eles se destacam: (a) a intercalação da quitosana catiônica nas galerias da argila pode resultar na neutralização da forte ligação da droga (fármaco) catiônica com a argila aniônica; (b) a solubilidade da quitosana no pH do suco gástrico irá diminuir e com isso minimizar a liberação prematura da droga; (c) a quitosana catiônica, ao contrário da argila, proporciona a possibilidade de carregamento (imobilização) de drogas carregadas negativamente e (d) os grupos amina presentes na quitosana são sítios para imobilização do fármaco. A solubilidade limitada, no pH gástrico, dos híbridos quitosana/argila carregados com o fármaco oferece vantagens significativas para liberação da droga em sítios específicos pois não são destruídos pelo pH ácido do estômago e na presença de enzimas digestivas (Yuan *et al.*, 2010).

Como o número de estudos que trata do encapsulamento do fármaco ibuprofeno (IBU) em híbridos quitosana/argila é limitado (Abdeen e Salahuddin, 2013; Peres,

2014) e sabendo-se dos vários benefícios que podem ser alcançados com este desenvolvimento, a condução deste estudo poderá resultar na elucidação de fatores ainda não esclarecidos no que se refere a eficiência de encapsulamento e a liberação controlada do referido fármaco. Baseado nisto, o objetivo deste trabalho foi preparar microesferas de quitosana/montmorilonita, pelo método de precipitação, para encapsulamento do fármaco ibuprofeno, visando o estudo da liberação controlada do mesmo, mediante ensaio *in-vitro*. A influência dos parâmetros de processo (fluxo de injeção e fluxo de ar no sistema de arraste) nas dimensões e propriedades físicas dos bionanocompósitos, como microestrutura, grau de inchamento e porosidade, assim como, as propriedades de liberação do fármaco, foi avaliada.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Quitosana proveniente de cascas de camarão,  $M_v = 114$  kDa, conforme determinada por viscosimetria (Il'ina e Varlamov, 2004) com grau de desacetilação de aproximadamente 92% determinado pelo método de espectroscopia no infravermelho (Brugnerotto *et al.*, 2001), fornecida pela Polymar-Fortaleza/CE. Montmorilonita sódica, de nome comercial Cloisite® Na<sup>+</sup> (CL), com capacidade de troca de cátions (CTC) 92.6 meq/100 g conforme informações do fornecedor fornecida pela Southern Clay Products Inc. (Gonzales, TX, USA). Ibuprofeno (Ibu) – (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>) na forma de pó, fornecido pela Sigma Aldrich/SP. Ácido acético glacial e hidróxido de sódio, fornecidos pela Vetec Química, acetato de sódio fornecido pela Nuclear, álcool etílico 99% e solução tampão fosfato - PBS 0,1M (pH 7,2), fornecidos pela Sigma Aldrich-São Paulo/SP. Todas as soluções aquosas foram preparadas usando água destilada e todos os reagentes e solventes foram de grau analítico e usados como recebidos.

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Preparação das Microesferas

Microesferas de quitosana/argila foram preparadas pelo método de precipitação, empregando um aparelho com um sistema de fluxo de injeção automático desenvolvido pelo aluno de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Hanniman Denizard Cosme Barbosa, (Figura 1) (Barbosa *et al.*, 2018). Em resumo, 2 g de quitosana e 2 g de acetato de sódio foram dissolvidas em 50 mL de uma solução aquosa de ácido acético a 5% (v/v), sob agitação magnética a temperatura ambiente ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) durante 2 h. Passado este tempo, o pH da solução foi ajustado para 4,9 com adição de uma solução de hidróxido de sódio a 1 molar e, em seguida, uma dispersão aquosa da argila, preparada na concentração de 4% (m/v), foi adicionada a mesma. As dispersões de quitosana/argila, com teores de argila de 10%

e 20% em massa, foram mantidas sob agitação mecânica a 600 rpm e  $50 \pm 2^\circ\text{C}$  por 4 horas e 30 minutos. Em seguida, foram gotejadas dentro de uma solução coagulante, solução aquosa de hidróxido de sódio a 8% (m/v), empregando um sistema de injeção contendo uma agulha de insulina de 0,45 mm (Figura 1). Uma vazão de injeção ( $0,15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e duas vazões de ar do sistema de arraste ( $2,5$  e  $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) foram testadas. As microesferas formadas foram coletadas, lavadas com água destilada (2000 mL) e secas em estufa a  $50^\circ\text{C}$  durante 24 h. Microesferas de quitosana foram fabricadas pelo mesmo método e usadas para fins de comparação.

A metodologia empregada na preparação das microesferas de quitosana e quitosana/argila carregados com ibuprofeno (Ibu) foi a seguinte: o Ibu foi diluído, a uma concentração de 10% em relação à massa de quitosana, em álcool etílico absoluto, sendo 1 mL de álcool para cada 1 mg de Ibu, a temperatura ambiente sob agitação magnética por 10 min, em seguida, foi adicionado às soluções de quitosana e às dispersões de quitosana/argila, que foram mantidas sob agitação magnética por 30 min à temperatura ambiente. Com o auxílio do sistema de injeção, foi gotejada em uma solução coagulante de hidróxido de sódio 8%, mantida sob leve agitação. A solução coagulante contendo as microesferas, foi filtrada e as microesferas foram lavadas com água destilada (2000 mL) até o seu pH atingir a neutralidade (7,0). Para finalizar, as microesferas foram colocadas em uma estufa a  $50^\circ\text{C}$  por 24 h.

As microesferas de quitosana preparadas com vazões de ar do sistema de arraste de  $2,5$  e  $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  foram codificadas por QV2,5 e QV10, respectivamente. E as de quitosana/argila, com teores de argila de 10% e 20% em massa, foram codificadas por Q/10%CL V2,5; Q/10%CL V10 e Q/20%CL V2,5; Q/20%CL V10, respectivamente. Enquanto as microesferas de quitosana preparadas, na presença do Ibu foram codificadas por QIbu V2,5 e QIbu V10, respectivamente. E as de quitosana/argila, com teores de argila de 10% e 20% em massa, preparadas na presença do Ibu foram codificadas por QIbu/10%CL V2,5; QIbu/10%CL V10 e QIbu/20%CL V2,5; QIbu/20%CL V10, respectivamente.

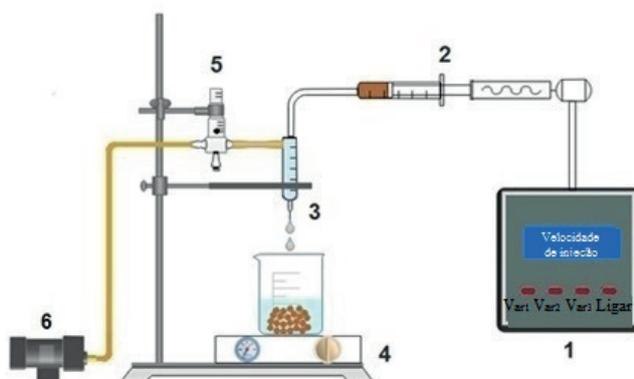


Figura 1 - Diagrama esquemático do equipamento experimental usado para preparar as microesferas de quitosana e quitosana/argila: (1) microcontrolador eletrônico, (2) zona de injeção, (3) gotejador, (4) agitador magnético, (5) rotâmetro e (6) bomba.

## 2.3 Caracterização

A microscopia ótica (MO) das microesferas de quitosana e quitosana/argila, sem o fármaco, foi conduzida em um microscópio modelo Q734ZT série 059 da DP Instrumentos Científicos LTDA. As micrografias obtidas foram utilizadas na determinação do diâmetro, volume, área superficial e esfericidade das microesferas preparadas. Para tanto, uma pequena quantidade de microesferas secas foi colocada numa lâmina de vidro limpa. A lâmina contendo as microesferas foi alocada na base do microscópio e as imagens obtidas de pelo menos 10 partículas foram analisadas usando o software Pixcavator 6.0.

A topografia superficial das microesferas de quitosana e quitosana/argila, sem e com o fármaco, foi examinada em um microscópio eletrônico de varredura (Shimadzu SSY-550). Uma pequena quantidade de microesferas secas, pelo menos 10 microesferas, foi colocada sobre suportes de alumínio; fixadas em uma fita de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro.

A absorção de água das microesferas de quitosana e quitosana/argila, preparadas sem Ibu, também foi avaliada na primeira etapa deste estudo. A absorção de água foi determinada de acordo com ASTM D570. Tal como apresentado no estudo de (Depan *et al.*, 2006), as microesferas de quitosana e quitosana/argila secas, de massa conhecida, foram imersas em água destilada a 25 °C durante 1 dia (24 h). Passado este tempo, as microesferas foram removidas, colocadas rapidamente em papel absorvente, para retirada da água superficial, e depois foram pesadas. A percentagem de absorção de água destas amostras foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$A(\%) = \frac{(m - m_0)}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

Onde  $m$  e  $m_0$  são as massas das amostras úmidas e secas, respectivamente.

As análises de difratometria de raios X (DRX) da argila CL, da quitosana e dos híbridos quitosana/argila sem e com o fármaco Ibu, preparados com 10% e 20% em massa de argila, foram conduzidas em aparelho XRD-7000 Shimadzu, utilizando radiação K $\alpha$  do cobre (1,5418 Å), em um intervalo de  $2\theta$  entre 2 e 30 graus, tensão de 40 kV, corrente 30 mA e velocidade de 1°/min. O espaçamento interplanar basal ( $d_{001}$ ) da argila não incorporada e incorporada aos híbridos foi determinado por meio da lei de Bragg, conforme Equação 2 (Utracki, 2004).

$$d_{001} = \frac{8,8264273}{2\theta} \quad (2)$$

Onde:  $d_{001}$  é a reflexão basal do plano (001) do argilomineral na argila em (nm) e  $\theta$  é o ângulo do pico referente à reflexão basal (001) da montmorilonita em (graus).

A espectroscopia na região do ultravioleta foi utilizada na determinação da taxa de liberação do fármaco. As medidas foram conduzidas em um espectrofotômetro da Perkim Elmer modelo Lambda 35 operando na faixa de 300 a 200 nm. Para avaliar a

taxa de liberação do fármaco, cerca de 50 mg das microesferas de quitosana/fármaco e quitosana/argila/fármaco foram armazenados individualmente em recipientes contendo 50 mL da solução salina tamponada com fosfato - PBS 0,1 M (pH 7,4) e mantidos sob agitação a temperatura constante de  $37 \pm 2^\circ\text{C}$  e 100 rpm em incubadora Shaker. Após intervalos de 30 min a 8h, uma alíquota de 3 mL foi retirada da amostra e analisada espectrofotometricamente em  $\lambda_{\text{max}}$  igual a 222 nm (Zheng *et al.*, 2007).

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Dimensões das Microesferas

A Figura 2 mostra as imagens das microesferas de quitosana e quitosana/argila, secas, obtidas por microscopia ótica (MO), preparadas na ausência de Ibu com vazão de injeção de  $0,150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e vazões de ar de 2,5 e 10  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Observa-se que a velocidade de vazão de ar do sistema de arraste afetou nas dimensões das microesferas. O diâmetro, o volume e a área superficial das microesferas de quitosana, diminuíram quando as mesmas foram preparadas com a maior vazão de ar do sistema de arraste (Tabela 1). A incorporação de argila à quitosana também afetou na dimensão das microesferas. Microesferas quitosana/argila apresentaram menores valores de diâmetro, volume e área superficial do que às de quitosana, preparadas na mesma condição de injeção (Tabela 1). Por outro lado, o teor de argila teve pouca influência nestes parâmetros; microesferas de quitosana/argila, com 10% e 20% de argila, apresentaram valores semelhantes de diâmetro, volume e área superficial quando preparadas nas mesmas condições de injeção.

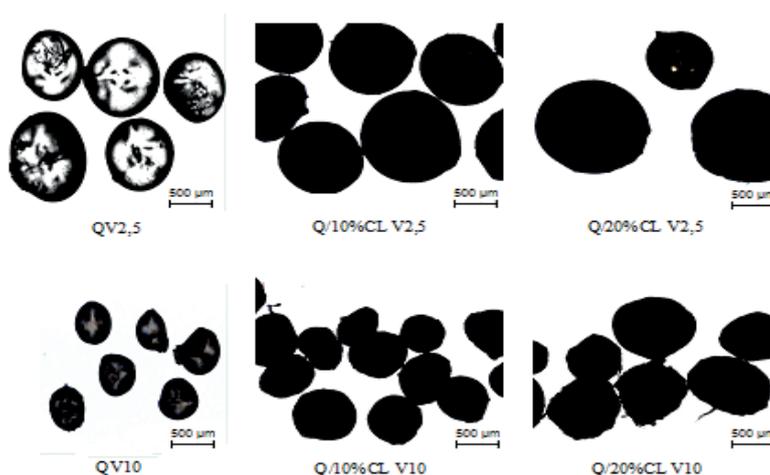


Figura 2 - Imagens, obtidas por microscopia ótica, das microesferas de quitosana e quitosana/argila, preparadas na ausência de Ibu, com vazão de injeção de  $0,150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e vazões de ar de 2,5 e 10  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Amostra	Diâmetro (mm)	Volume (mm <sup>3</sup> )	Área superficial (mm <sup>2</sup> )
Q V2,5	1,230 ± 0,103	0,994 ± 0,263	5,843 ± 1,157
Q V10	0,803 ± 0,054	0,257 ± 0,054	2,421 ± 0,388
Q/10%CL V2,5	0,558 ± 0,059	0,094 ± 0,030	1,144 ± 0,217
Q/10%CL V10	0,388 ± 0,062	0,033 ± 0,018	0,733 ± 0,665
Q/20%CL V2,5	0,487 ± 0,078	0,065 ± 0,030	0,914 ± 0,276
Q/20%CL V10	0,430 ± 0,062	0,044 ± 0,017	0,766 ± 0,184

Tabela 1 - Dimensões das microesferas de quitosana e quitosana/argila.

### 3.2 Absorção de Água das Microesferas

Os dados de absorção de água das microesferas de quitosana e quitosana argila, sem Ibu, preparadas nas velocidades de vazão de ar do sistema de arraste de 2,5 e 10 L.min<sup>-1</sup>, estão apresentados na Tabela 2. Observa-se que as microesferas de quitosana, preparadas nas duas velocidades de vazão de ar, apresentaram, praticamente, a mesma porcentagem de absorção de água. Por outro lado, as microesferas de quitosana/argila absorveram maior quantidade de água quando preparadas com maior vazão de ar. A incorporação de argila à quitosana resultou no aumento da absorção de água das microesferas, principalmente quando as mesmas foram preparadas na maior velocidade de vazão de ar. Contudo, o teor de argila não influenciou nesta propriedade. Isto se deve à natureza hidrofílica da argila montmorilonita sódica (CL). Além disso, embora a quitosana pura seja hidrofílica, ela não absorve muita água pois os grupos -OH e -NH na quitosana, causam fortes ligações intermoleculares e intramoleculares de hidrogênio impedindo a infiltração e difusão de água (Depan *et al.*, 2006).

Amostra	Absorção de Água (%)
Q V2,5	56,60 ± 8,69
Q V10	37,66 ± 9,13
Q/10%CL V2,5	68,80 ± 6,88
Q/10%CL V10	135,50 ± 7,71
Q/20%CL V2,5	65,39 ± 7,42
Q/20%CL V10	124,93 ± 20,11

Tabela 2 - Valores de absorção de água das microesferas de quitosana e quitosana/argila.

### 3.3 Morfologia das Microesferas

As imagens de MEV das microesferas de quitosana e quitosana/argila, preparadas na ausência de Ibu, com vazões de ar de 2,5 e 10 mL.min<sup>-1</sup>, estão apresentadas na Figura 3. As microesferas de quitosana apresentaram formato de gota com pequenas

deformações no ponto de interrupção e as superfícies apresentaram domínios nodulares (em forma de cristais) distribuídos ao longo das microesferas, devido, provavelmente, a presença de aglomerados de cadeias poliméricas resultantes da interação em meio aquoso conforme reportado por Orrego e Valencia (2009) em estudo semelhante. Observa-se também que as microesferas de quitosana apresentaram tamanho médio de poros de 3 a 5  $\mu\text{m}$ , independente das vazões de ar empregadas na preparação das mesmas.

A incorporação de argila à quitosana resultou na obtenção de microesferas com superfícies isentas de domínios nodulares, mas um tanto rugosas, particularmente aquelas preparadas com maior teor de argila (20% em massa: Q/20%CL V2,5 e Q/20%CL V10) (Figura 3).

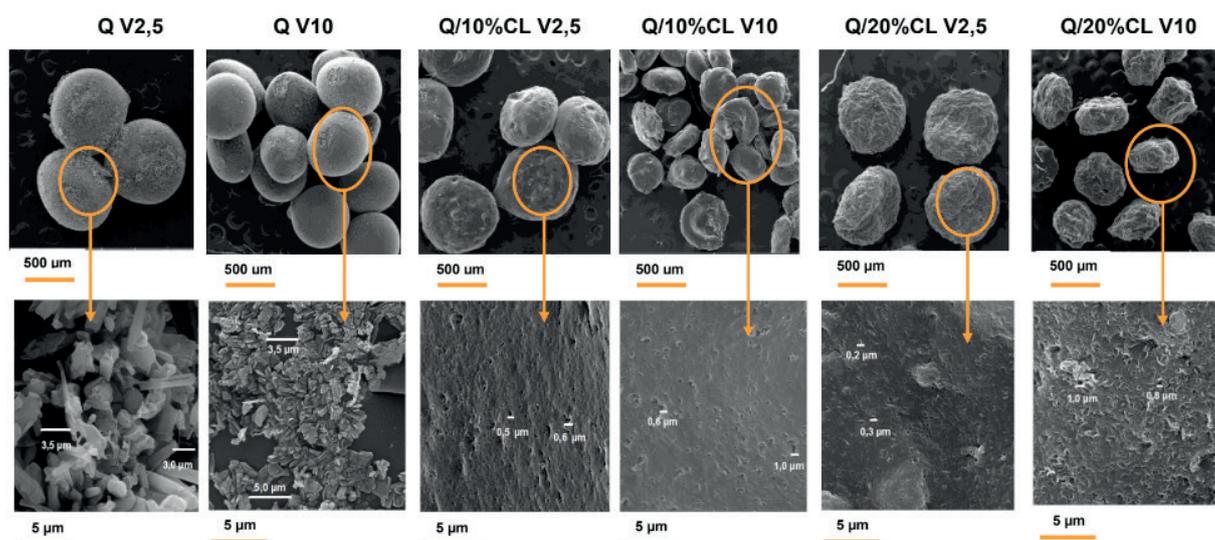


Figura 3 - Imagens de MEV das microesferas de quitosana e quitosana/argila preparadas com dois teores de argila (10% e 20%) e com vazão de ar do sistema de arraste de 2,5 e 10  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Estas microesferas - microesferas de quitosana/argila (Figura 3) apresentaram uma maior quantidade de poros; consideravelmente inferiores aos das microesferas de quitosana (de 3 a 5  $\mu\text{m}$ ) e apresentaram também uma menor distribuição do tamanho de poros. Assim, a incorporação da argila CL à quitosana contribuiu para a produção de microesferas com menores tamanhos de poros e com distribuição mais estreita dos mesmos. As microesferas de quitosana/argila preparadas com maior vazão de ar, apresentaram maior tamanho de poros (Figura 3) quando comparadas às microesferas preparadas com menor vazão de ar, independente do teor de argila. A Tabela 3 mostra o tamanho médio dos poros das microesferas de quitosana e quitosana/argila, determinados a partir das imagens de MEV.

Amostra	Tamanho médio de poro ( $\mu\text{m}$ )
Q V2,5	3,0 a 3,5
QV10	3,5 a 5,0

Q/10%CL V2,5	0,5 a 0,6
Q/10%CL V10	0,6 a 1,0
Q/20%CL V2,5	0,2 a 0,3
Q/20%CL V10	0,8 a 1,0

Tabela 3 – Tamanho médio de poros nas microesferas de quitosana e quitosana/argila.

### 3.4 Morfologia dos Híbridos Quitosana/Argila sem e com Ibu

Os padrões de DRX da argila (CL), da quitosana (Q), dos híbridos quitosana/argila, preparados com 10% e 20% de argila (Q/10%CL e Q/20%CL) e da quitosana e dos híbridos quitosana/argila preparados na presença do fármaco (QIbu, QIbu/10%CL e QIbu/20%CL) estão apresentados na Figura 4.

O padrão de difração de raios X da quitosana (Q) mostrou pico típico de material semicristalino na faixa de  $2\theta = 10^\circ$ , corroborando com os dados obtidos por Baskar e Kumar (2009) e Luo *et al.* (2011). Conforme descrito por Wan *et al.* (2003), este pico ( $2\theta = 10^\circ$ ) corresponde à forma cristalina I da estrutura de quitosana, esta forma é ortorrômbica e tem uma célula unitária com  $a = 7,76 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,91 \text{ \AA}$  e  $c = 10,30 \text{ \AA}$ , que está relacionado com a plano de difração (100). A quitosana também mostra um pico em  $20^\circ$ . Esses picos ( $10$  e  $20^\circ$ ) são impressões digitais típicas da quitosana relacionados aos cristais hidratados e anidros, respectivamente (Baklagina *et al.*, 2018).

Em análise comparativa do padrão de DRX da quitosana com os padrões dos híbridos quitosana/argila, fica evidente o aumento na intensidade dos picos referentes à quitosana ( $2\theta = 10, 20^\circ$ ). Esses picos mais intensos indicam que houve uma reorganização das cadeias de quitosana (Martins *et al.*, 2011), ou seja, um aumento na cristalinidade dos sistemas, provavelmente devido ao processo de intercalação da quitosana nas argilas (Peres, 2014).

O espaçamento basal dos híbridos Q/10%CL e Q/20%CL foram  $3,20$  ( $2\theta = 2,76^\circ$ ) e  $3,13 \text{ nm}$  ( $2\theta = 2,82^\circ$ ). Considerando a espessura da camada de montmorilonita de  $0,96 \text{ nm}$  (Utracki, 2004), as distâncias entre as camadas foram de  $2,24$  e  $2,17 \text{ nm}$ . Segundo Tan *et al.* (2008), é possível que uma bicamada de moléculas de quitosana tenham sido intercaladas entre camadas da argila montmorilonita Cloisite® Na<sup>+</sup>. Essa intercalação é favorecida pelos grupos de interação eletrostática ( $-\text{NH}_3^+$ ) da segunda camada, com os íons acetato da solução de quitosana tornando-se locais acessíveis para troca aniônica (Braga *et al.*, 2010). A intercalação de quitosana na argila CL é confirmada pela diminuição dos valores de  $2\theta$ , quando comparado ao da argila pura, que apresenta pico característico em  $2\theta = 6,04^\circ$  (De Paiva *et al.*, 2008), enquanto a proporção de quitosana/cloisite aumenta (Darder *et al.*, 2003).

O Ibu puro exibiu reflexão típica em  $2\theta = 6,06^\circ, 16,54^\circ, 20,06^\circ$  e  $22,3^\circ$ , correspondendo a uma distância interplanar de aproximadamente  $1,46; 0,53; 0,44$  e  $0,40 \text{ nm}$ ; sendo a maioria dos valores também encontrados por Zheng *et al.* (2007).

Quando Ibu foi incorporado na quitosana o pico característico da mesma em  $2\theta = 10^\circ$  desapareceu, indicando que não foram encontrados cristais neste biopolímero carregado com o fármaco Ibu. Observa-se também que as reflexões em  $6,06^\circ$ ,  $16,54^\circ$  e  $22,3^\circ$ , devido à presença de cristais de Ibu, desapareceram no difratograma Q/Ibu. Segundo Hua *et al.* (2010), isto indica a dispersão do Ibu em nível molecular na matriz de quitosana.

Para os sistemas Q/10%CL e Q/20%CL contendo Ibu (QIbu/10%CL e QIbu/20%CL), observou-se um deslocamento dos picos da argila para valores menores de  $2\theta$  ( $2\theta = 2,58^\circ$  e  $2,64^\circ$ ), resultando em um aumento da distância interlamelar ( $d_{001} = 3,42$  e  $3,34\text{nm}$ ). Isto indica que além da intercalação do biopolímero quitosana, houve a intercalação do Ibu nas lamelas da argila e que a quantidade de argila misturada à quitosana afetou a morfologia dos nanocompósitos obtidos. Deste modo, os sistemas apresentaram morfologia intercalada ordenada.

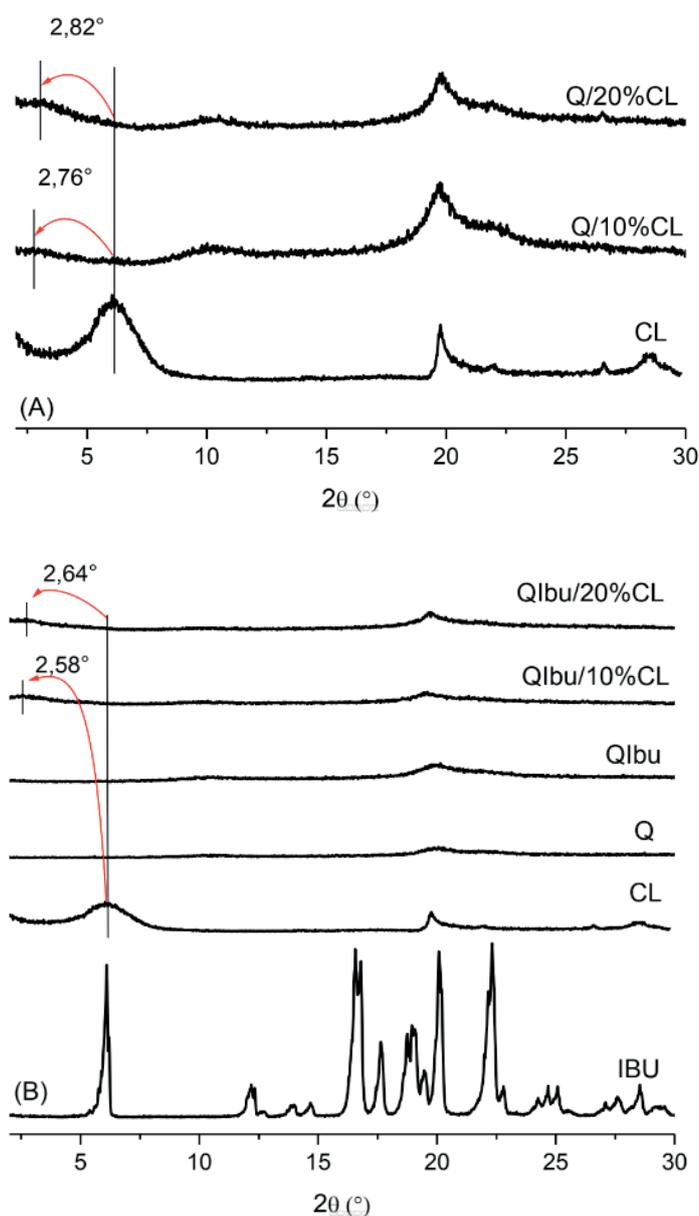


Figura 4 - Difratogramas da argila (CL), da quitosana (Q), dos híbridos quitosana/argila preparados com 10% e 20% em massa de argila (Q/10%CL, Q/20%CL,) (A) e dos híbridos quitosana/argila preparados na presença do fármaco (QIbu, QIbu/10%CL, e QIbu/20%CL) (B).

### 3.5 Liberação do Fármaco Ibu

A espectroscopia na região do ultravioleta foi empregada no estudo do processo de liberação do fármaco, uma das etapas mais importante no desenvolvimento deste trabalho, pois revela a capacidade de utilizar os materiais híbridos sintetizados como dispositivos de liberação controlada, já que esta foi a aplicação proposta para estes materiais neste projeto de iniciação científica.

A curva de calibração para o ibuprofeno no meio PBS está apresentada na Figura 5. A referida curva mostrou-se linear no intervalo de concentrações estudado (5 – 50 µg/mL) e a equação da reta fornecida pela regressão linear também está apresentada na referida figura.

A liberação do fármaco *in-vitro* foi estudada em solução tampão fosfato - PBS (pH = 7,2), que simula o ambiente gastrointestinal, e o meio de liberação foi quantificado por medida direta da absorbância à 222 nm, feita no UV-Vis. Os perfis de liberação do ibuprofeno a partir dos sistemas QIbu, QIbu/10%CL e QIbu/20%CL com vazão de injeção de 0,150 mL.min<sup>-1</sup> e vazões de ar de 2,5 e 10 L.min<sup>-1</sup> estão dispostos na Figura 6.

A liberação do ibuprofeno foi analisada no pH 7,2, simulando o pH intestinal.

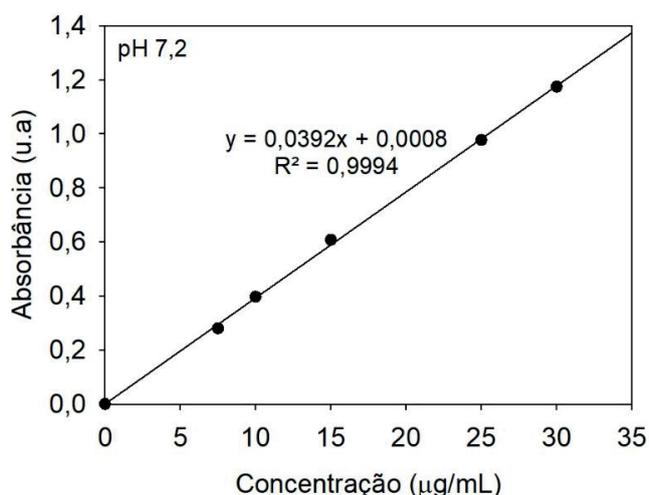


Figura 5 - Curva de calibração do ibuprofeno em PBS pH 7,2 ( $\lambda = 222$  nm).

As curvas obtidas de massa liberada em função do tempo (Figura 6) mostraram que o tamanho das microesferas nas diferentes vazões de ar (2,5 e 10 L.min<sup>-1</sup>) foram de grande influência nos perfis de liberação do ibuprofeno. As microesferas menores (vazão de ar de 10 L.min<sup>-1</sup>) liberaram mais, possivelmente pelo fato de possuírem maior superfície de contato, facilitando à difusão do Ibu. A quantidade máxima de ibuprofeno liberado a partir das microesferas na vazão de 10 L.min<sup>-1</sup> foi de 0,50 mg, valor registrado para Q/Ibu. Em análise comparativa, observa-se que, para a vazão de ar de 2,5 L.min<sup>-1</sup> o máximo de ibuprofeno liberado foi de 0,2 mg em 49 horas.

Observa-se ainda que a incorporação de argila no sistema dificulta a liberação do Ibu, indicando que a presença da argila no nanocompósito favorece a retenção

do Ibu na matriz (Peres, 2014). Contudo, o teor de argila não apresentou diferença significativa nos valores de Ibu liberado.

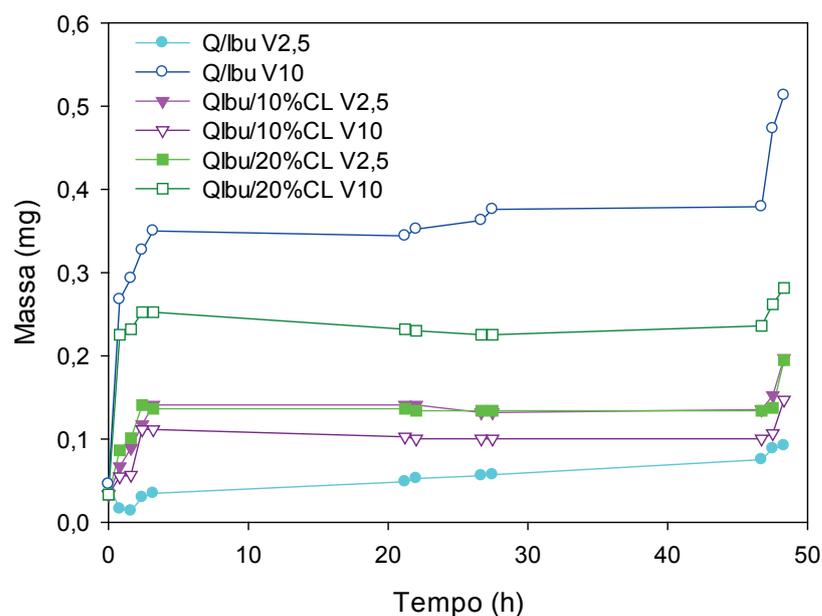


Figura 6 - Perfis da massa liberada do ibuprofeno a partir dos sistemas Q/Ibu, QIbu/10%CL, QIbu/20%CL com vazão de injeção de 0,150 mL.min<sup>-1</sup> e vazões de ar de 2,5 e 10 L.min<sup>-1</sup>, em pH 7,2.

#### 4 | CONCLUSÃO

Microesferas de quitosana e quitosana/argila sem e com o fármaco ibuprofeno foram obtidas visando à liberação controlada do mesmo. De acordo com os resultados, a vazão de ar utilizada nas injeções para obtenção das microesferas afetou as dimensões das mesmas. Para uma maior vazão de ar (10 L.min<sup>-1</sup>) as microesferas adquiriram tamanhos menores e diminuíram a esfericidade, baseando-se nos dados de MO. As microesferas contendo apenas quitosana apresentaram uma morfologia nodular (forma de cristais). Contudo, microesferas contendo argila apresentaram uma morfologia rugosa, sendo intensificada na composição com 20% argila. Verificou-se ainda que o tamanho dos poros diminuiu com a adição de argila às microesferas, e que uma maior vazão de arraste contribuiu para o aumento do tamanho e da quantidade de poros. Os sistemas Q/CL, sem e com o fármaco Ibu, apresentaram morfologia intercalada ordenada, de acordo com dados de DRX. No estudo de liberação foi observado que o sistema Q/Ibu V10 apresentou maiores valores de fármaco liberado quando comparado aos outros sistemas, uma vez que as microesferas menores (vazão de ar de 10 L.min<sup>-1</sup>) liberaram mais, pois elas possuem maior superfície de contato, facilitando à difusão do Ibu. A razão para que o teor de fármaco liberado não tenha sido satisfatório pode estar relacionada a forte interação do fármaco com a matriz, porém os estudos sobre o encapsulamento do fármaco na matriz que serão apresentados em

uma publicação posterior devem elucidar tais questões.

## REFERÊNCIAS

- ABDEEN, R.; SALAHUDDIN, N. **Modified Chitosan-clay nanocomposite as a drug delivery system intercalation and in vitro release of ibuprofen.** *Journal of Chemistry*, v. 2013, 2013.
- AGNIHOTRI, S. A.; AMINABHAVI, T. M. **Novel interpenetrating network chitosan-poly (ethylene oxide-g-acrylamide) hydrogel microspheres for the controlled release of capecitabine.** *International journal of pharmaceutics*, v. 324, n. 2, p. 103-115, 2006.
- ARIDA, A. I.; AMRO, B.; JAGHBIR, M.; ELALEM, M.; SABRI, R.; ABUZEID, R. **Development of Sustained-Release Ibuprofen Microspheres Using Solvent Evaporation Technique.** *Archiv der Pharmazie*, v. 332, n. 11, p. 405-407, 1999.
- BABU, V. R.; HOSAMANI, K.; AMINABHAVI, T. **Preparation and in-vitro release of chlorothiazide novel pH-sensitive chitosan-N, N'-dimethylacrylamide semi-interpenetrating network microspheres.** *Carbohydrate Polymers*, v. 71, n. 2, p. 208-217, 2008.
- BAGHERI-KHOULENJANI, S.; TAGHIZADEH, S.; MIRZADEH, H. **An investigation on the short-term biodegradability of chitosan with various molecular weights and degrees of deacetylation.** *Carbohydrate Polymers*, v. 78, n. 4, p. 773-778, 2009.
- BAKLAGINA, Y.; KLECHKOVSKAYA, V.; KONONOVA, S.; PETROVA, V.; POSHINA, D.; OREKHOV, A.; SKORIK, Y. **Polymorphic modifications of chitosan.** *Crystallography Reports*, v. 63, n. 3, p. 303-313, 2018.
- BARBOSA, H. D. C.; SANTOS, B. F. F. D.; TAVARES, A. A.; BARBOSA, R. C.; FOOK, M. V. L.; CANEDO, E. L.; SILVA, S. M. D. L. **Inexpensive Apparatus for Fabricating Microspheres for 5-Fluorouracil Controlled Release Systems.** *International Journal of Chemical Engineering*, v. 2018, 2018.
- BASKAR, D.; KUMAR, T. S. **Effect of deacetylation time on the preparation, properties and swelling behavior of chitosan films.** *Carbohydrate Polymers*, v. 78, n. 4, p. 767-772, 2009.
- BRAGA, C.; DE MELO, F.; VITORINO, I.; FOOK, M.; SILVA, S. **Chitosan/bentonite bionanocomposites: morphology and mechanical behavior.** 2010.
- BRUGNEROTTO, J.; LIZARDI, J.; GOYCOOLEA, F.; ARGÜELLES-MONAL, W.; DESBRIERES, J.; RINAUDO, M. **An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization.** *Polymer*, v. 42, n. 8, p. 3569-3580, 2001.
- CHENITE, A.; CHAPUT, C.; WANG, D.; COMBES, C.; BUSCHMANN, M.; HOEMANN, C.; LEROUX, J.; ATKINSON, B.; BINETTE, F.; SELMANI, A. **Novel injectable neutral solutions of chitosan form biodegradable gels in situ.** *Biomaterials*, v. 21, n. 21, p. 2155-2161, 2000.
- COX, P. J.; KHAN, K. A.; MUNDAY, D. L.; SUJJA-AREEVATH, J. **Development and evaluation of a multiple-unit oral sustained release dosage form for S (+)-ibuprofen: preparation and release kinetics.** *International journal of pharmaceutics*, v. 193, n. 1, p. 73-84, 1999.
- DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. **Biopolymer– clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite.** *Chemistry of Materials*, v. 15, n. 20, p. 3774-3780, 2003.
- DASH, M.; CHIELLINI, F.; OTTENBRITE, R.; CHIELLINI, E. **Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications.** *Progress in polymer science*, v. 36, n. 8, p. 981-1014, 2011.

DE PAIVA, L.; MORALES, A.; DÍAZ, F. V. **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização.** *Cerâmica*, v. 54, n. 330, p. 213-226, 2008.

DEPAN, D.; KUMAR, A. P.; SINGH, R. P. **Preparation and characterization of novel hybrid of chitosan-g-lactic acid and montmorillonite.** *J Biomed Mater Res A*, v. 78, n. 2, p. 372-82, 2006.

HUA, S.; YANG, H.; WANG, A. **A pH-sensitive nanocomposite microsphere based on chitosan and montmorillonite with in vitro reduction of the burst release effect.** *Drug development and industrial pharmacy*, v. 36, n. 9, p. 1106-1114, 2010.

IL'INA, A.; VARLAMOV, V. **Hydrolysis of chitosan in lactic acid.** *Applied biochemistry and microbiology*, v. 40, n. 3, p. 300-303, 2004.

KAWADKAR, J.; CHAUHAN, M. K. **Intra-articular delivery of genipin cross-linked chitosan microspheres of flurbiprofen: preparation, characterization, in vitro and in vivo studies.** *European journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 81, n. 3, p. 563-572, 2012.

LUO, D.; SANG, L.; WANG, X.; XU, S.; LI, X. **Low temperature, pH-triggered synthesis of collagen-chitosan-hydroxyapatite nanocomposites as potential bone grafting substitutes.** *Materials Letters*, v. 65, n. 15, p. 2395-2397, 2011.

MARTINS, A. F.; PEREIRA, A. G.; FAJARDO, A. R.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. **Characterization of polyelectrolytes complexes based on N, N, N-trimethyl chitosan/heparin prepared at different pH conditions.** *Carbohydrate Polymers*, v. 86, n. 3, p. 1266-1272, 2011.

ORREGO, C. E.; VALENCIA, J. S. **Preparation and characterization of chitosan membranes by using a combined freeze gelation and mild crosslinking method.** *Bioprocess Biosyst Eng*, v. 32, n. 2, p. 197-206, 2009.

PERES, F. D. O. **Estudo da dissociação de ibuprofeno utilizando matrizes de quitosana e montmorilonita/quitosana.** 2014. Universidade de São Paulo

PERUMAL, D. **Microencapsulation of ibuprofen and Eudragit® RS 100 by the emulsion solvent diffusion technique.** *International journal of pharmaceutics*, v. 218, n. 1-2, p. 1-11, 2001.

RAO, K. K.; NAIDU, B. V. K.; SUBHA, M.; SAIRAM, M.; AMINABHAVI, T. **Novel chitosan-based pH-sensitive interpenetrating network microgels for the controlled release of cefadroxil.** *Carbohydrate Polymers*, v. 66, n. 3, p. 333-344, 2006.

ROKHADE, A. P.; SHELKE, N. B.; PATIL, S. A.; AMINABHAVI, T. M. **Novel interpenetrating polymer network microspheres of chitosan and methylcellulose for controlled release of theophylline.** *Carbohydrate Polymers*, v. 69, n. 4, p. 678-687, 2007.

SILVA, S. M.; BRAGA, C. R.; FOOK, M. V.; RAPOSO, C. M.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. **Application of infrared spectroscopy to analysis of chitosan/clay nanocomposites.** *Infrared spectroscopy-materials science, engineering and technology. Croatia: InTech*, p. 43-62, 2012.

SULLAD, A. G.; MANJESHWAR, L. S.; AMINABHAVI, T. M. **Controlled release of theophylline from interpenetrating blend microspheres of poly (vinyl alcohol) and methyl cellulose.** *Journal of applied polymer science*, v. 116, n. 2, p. 1226-1235, 2010.

TAN, W.; ZHANG, Y.; SZETO, Y.-S.; LIAO, L. **A novel method to prepare chitosan/montmorillonite nanocomposites in the presence of hydroxy-aluminum oligomeric cations.** *Composites science and technology*, v. 68, n. 14, p. 2917-2921, 2008.

UTRACKI, L. A. **Clay-containing polymeric nanocomposites.** iSmithers Rapra Publishing, 2004.

ISBN 1859574378.

VALOT, P.; BABA, M.; NEDELEC, J.-M.; SINTES-ZYDOWICZ, N. **Effects of process parameters on the properties of biocompatible ibuprofen-loaded microcapsules.** *International journal of pharmaceutics*, v. 369, n. 1-2, p. 53-63, 2009.

VASUDEV, S. C.; CHANDY, T.; SHARMA, C. P. **Development of chitosan/polyethylene vinyl acetate co-matrix: controlled release of aspirin-heparin for preventing cardiovascular thrombosis.** *Biomaterials*, v. 18, n. 5, p. 375-381, 1997.

VIDYALAKSHMI, K.; RASHMI, K.; PRAMOD KUMAR, T.; SIDDARAMAIAH. **Studies on formulation and in vitro evaluation of PVA/chitosan blend films for drug delivery.** *Journal of Macromolecular Science, Part A*, v. 41, n. 10, p. 1115-1122, 2004.

WAN, Y.; CREBER, K. A.; PEPPEY, B.; BUI, V. T. **Ionic conductivity of chitosan membranes.** *Polymer*, v. 44, n. 4, p. 1057-1065, 2003.

WANG, Q.; DONG, Z.; DU, Y.; KENNEDY, J. F. **Controlled release of ciprofloxacin hydrochloride from chitosan/polyethylene glycol blend films.** *Carbohydrate Polymers*, v. 69, n. 2, p. 336-343, 2007.

XIONG, L.; HE, Z. **Release behavior and cytotoxicity of poly (vinyl alcohol)/chitosan blend microspheres containing 2, 4-dihydroxy-5-fluoropyrimidine.** *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 51, n. 7, p. 729-733, 2012.

YANG, Y.; WANG, S.; WANG, Y.; WANG, X.; WANG, Q.; CHEN, M. **Advances in self-assembled chitosan nanomaterials for drug delivery.** *Biotechnol Adv*, v. 32, n. 7, p. 1301-16, 2014.

YUAN, Q.; SHAH, J.; HEIN, S.; MISRA, R. **Controlled and extended drug release behavior of chitosan-based nanoparticle carrier.** *Acta Biomaterialia*, v. 6, n. 3, p. 1140-1148, 2010.

ZHENG, J.; LUAN, L.; WANG, H.; XI, L.; YAO, K. **Study on ibuprofen/montmorillonite intercalation composites as drug release system.** *Applied Clay Science*, v. 36, n. 4, p. 297-301, 2007.

## CONSOLIDAÇÃO POR SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE ALUMÍNIO RECICLADO A PARTIR DE LATAS DE BEBIDA VIA METALURGIA DO PÓ

### **José Raelson Pereira de Souza**

Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Natal-RN. <raelsonsouza@hotmail.com>

### **Regina Bertília Dantas de Medeiros**

Bacharel em Ciência e Tecnologia. Aluna do Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Natal-RN.

### **Mauricio Mhirdauí Peres**

Professor do Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Natal-RN. <mauricioperes@ct.ufrn.br>

**RESUMO:** A Metalurgia do Pó pode ser uma técnica economicamente atrativa, pois minimiza a necessidade de usinagem, aproveita praticamente toda a matéria prima, produz um bom acabamento superficial e mantém uma estreita tolerância dimensional. Buscando alternativas de processamento tecnológico para o alumínio reciclado, uma rota de processamento por moagem de alta energia seguida de sinterização foi analisada. Essa rota de processamento envolve um grande refinamento microestrutural com uma matéria prima de baixo custo e elevado valor agregado. O objetivo desse trabalho foi processar por moagem de alta energia alumínio proveniente

do corpo de latas de refrigerante (liga AA3004), com posterior compactação a frio e sinterização, sendo analisadas a granulometria e microestruturas resultantes. O material previamente fragmentado foi moído por 1h, 1,5h e 2h em um moinho de alta energia, gerando um maior refinamento no tamanho médio de partículas, respectivamente. Todas as condições foram compactadas à 400MPa e sinterizadas à 600°C por 2h. O maior refinamento do pó moído por 2h (tamanho médio de partícula de 104,5  $\mu\text{m}$ ) promoveu maior densificação nas amostras sinterizadas, alcançando 13% de porosidade e maior dureza Vickers (92,2 HV). Dessa forma, o material mais refinado, moído por 2h, foi sinterizado também à 470°C por 5h. Nesse caso, o maior tempo de processo, apesar da menor temperatura, promoveu uma maior densificação, alcançando 7,5% de porosidade no produto gerado. A análise microestrutural por Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelou uma microestrutura composta por precipitados  $\text{Al}_6\text{Mn}$  dispersos na matriz de Al-alfa (CFC), típicos da liga Al-Mn.

**PALAVRAS-CHAVE:** Metalurgia do pó, alumínio, sinterização, reciclagem, microestrutura.

Consolidation by SINTERIZATION and microstructural characterization of recycled aluminum from beverage cans via powder

**ABSTRACT:** Powder Metallurgy can be an economically attractive technique, since it minimizes the need for machining, has great use of the raw material, produces a good surface finish and maintains a close dimensional tolerance. The search for technological processing alternatives for recycled aluminum, a processing route for high energy ball mill followed by sintering was analyzed. This processing route involves a great microstructural refinement with a raw material of low cost and high added value. The objective of this work was to process by high energy ball mill aluminum from the body of coolant cans (AA3004 alloy), with subsequent cold compaction and sintering, analyzing the granulometry and resulting microstructures. The previously fragmented material was ground for 1h, 1.5h and 2h in a high energy ball mill, generating a higher refinement in the mean particle size, respectively. All conditions were compacted at 400MPa and sintered at 600°C for 2h. The highest refinement of ground powder for 2h (average particle size of 104.5µm) promoted higher densification in the sintered samples, reaching 13% porosity and higher Vickers hardness (92.2 HV). Thus, the most refined material, milled for 2h, was also sintered at 470°C for 5h. In this case, the longer process time despite the lower temperature, promoted a higher densification reaching 7.5% porosity in the generated product. Microstructural analysis by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) revealed a microstructure composed of Al<sub>6</sub>Mn precipitates dispersed in the Al-Alfa (CFC) matrix, typical of the Al-Mn alloy.

**KEYWORDS:** Powder metallurgy, aluminum, sintering, recycling, microstructure.

## 1 | INTRODUÇÃO

O alumínio é o terceiro elemento mais encontrado na crosta terrestre e o mais abundante entre os elementos metálicos. Suas propriedades, como baixa densidade, alta condutividade elétrica, alta resistência à corrosão e baixo ponto de fusão, permitem que seja utilizado de forma extensiva para a produção de diversos itens, tais como ligas metálicas, laminados e extrudados. Uma das suas principais aplicações é na indústria de alimentícia, em latas para bebida, devido à suas propriedades já mencionadas e por ser 100% reciclável. (CARDOSO, 2011)

Segundo a Associação Brasileira do Alumínio (ABAL, 2017), o Índice de Reciclagem das Latas de Alumínio no Brasil em 2014 foi de 98,4%, sendo esse índice de aproveitamento de extrema importância, uma vez que o custo da produção de alumínio primário é muito alto por envolver um processo de eletrólise ígnea da alumina proveniente da bauxita. O uso do alumínio a partir da reciclagem de produtos descartados pode tornar a produção de um novo produto com custo de apenas 5% do total do custo do alumínio primário, resultando em um valor agregado muito grande em termos comerciais, ambientais e também sociais.

Usualmente, o corpo de uma lata de alumínio no Brasil é fabricado com a liga

AA3004 e equivale a 75% do seu peso total (REIS, 2013). Essa liga possui altos teores de manganês e magnésio, além de ferro, silício, cobre e zinco, sendo sua composição nominal mostrada pela Tabela 1. Ela não responde bem à tratamentos térmicos de endurecimento, porém tem alta conformabilidade e alta capacidade de endurecimento por encruamento. Outra característica é a baixa susceptibilidade à corrosão sob tensão (ASTM, 1992).

Componente	Mn	Mg	Fe	Si	Cu	Zn
% (peso)	1,0 – 1,5	0,8 – 1,3	0,70	0,3	0,25	0,25

Tabela 1: Composição química nominal da liga AA3004 (ASTM, 1992).

Teores de Fe e Si até o limite de 0,7% cada, levam ao aumento da resistência mecânica sem diminuir a resistência a corrosão (MARTINS, 2005). A microestrutura é constituída basicamente por uma matriz de Al-alfa (CCC) e outras fases derivadas dos elementos presentes, como intermetálicos do tipo  $Al_6(MnFe)$  (ortorrômbico) e  $Al(MnFe)Si$  (cúbico) (PATROCÍNIO, 2011). A facilidade de difusão do Mn promove a formação da fase  $Al_6(MnFe)$  até sua máxima solubilidade, podendo também ocorrer a formação de uma variação através da fase  $Al_6(Mn_{0,5}Fe_{0,5})$  (MERCHANT, 1990; HATCH, 1993).

A baixa solubilidade do Fe, associado à altos teores desse elemento, favorece a formação da fase beta  $\beta$  ( $Al_5FeSi$ ), que é altamente fragilizante. Portanto, sua ocorrência deve ser evitada, sendo que um dos efeitos benéficos do Mn é o de equalizar a composição induzindo a formação do Fe na fase  $Al_8Fe_2Si$ , por exemplo, que é menos prejudicial. Os precipitados de  $Al(MnFe)Si$  promovem maior dureza quando comparados às partículas  $Al_6(MnFe)$ , devido a morfologia das partículas que apresentam-se arredondas no primeiro caso e alongadas no segundo (MONDOLFO, 1976).

A Metalurgia do Pó (MP) é uma forma de processamento já desenvolvida e utilizada industrialmente para a fabricação de componentes ferrosos e não ferrosos. Ela é economicamente vantajosa frente a outras técnicas de produção, uma vez que minimiza a necessidade de usinagem e acabamento superficial, e mantém uma estreita tolerância dimensional. Geralmente, o processo de fabricação por MP inclui obtenção do pó, o processamento prévio deste pó, compactação a frio, sinterização e acabamento (ZILNYK, 2008). Outras formas de consolidação de pó têm sido analisadas e comparadas com a sinterização, tal como a extrusão de pó metálico com base em ligas de alumínio (Silva et al, 2017; Peres et al, 2008a, b, c; Peres et al, 2009a, b; Peres et al, 2010; Dabhade et al, 2008; Wang et al, 2015)

Dentre as vantagens do processo de sinterização em relação às técnicas metalúrgicas convencionais (fundição e conformação mecânica de lingotes), pode-se destacar: produção de peças de metais refratários, obtenção de efeitos estruturais especiais (porosidade controlada em buchas autolubrificantes e filtros metálicos),

combinações de substâncias metálicas com materiais não metálicos (compósito metal-cerâmica), obtenção de materiais onde os constituintes metálicos ou não metálicos continuam a conservar suas características físicas individuais (discos de fricção e contatos elétricos), produção mais econômica de peças de grande precisão de forma e dimensões, controle rigoroso da composição do material, eliminação ou redução a um mínimo das impurezas introduzidas pelos processos metalúrgicos convencionais; operação em atmosfera rigorosamente controlada ou em vácuo; redução ou eliminação das perdas de material ou produção de sucata. (CHIAVERINI, 1992)

Além disso, de acordo com o Grupo Setorial de Metalurgia do Pó (2009) e CHIAVERINI (1992), a MP dispõe de alto aproveitamento das matérias primas, usualmente acima de 95%; baixo impacto ambiental, já que exige uma baixa energia de transformação do material, e a possibilidade de se produzir e conformar metais difíceis de serem obtidos pelos processos metalúrgicos convencionais, como metais duros e refratários.

Uma alternativa para o reaproveitamento do material em termos de produtos reciclados é a moagem de alta energia. De acordo com SOUSA (2012), a Moagem de Alta Energia (MAE) ou Mechanical Alloying (MA) é um processo de moagem que ocorre no estado sólido que envolve repetidas soldas, fraturas e ressoldas de partículas de pó em moinhos de bolas de alta energia. Originalmente desenvolveu-se na indústria aeroespacial para produzir superligas à base de níquel e ferro por meio de dispersão de óxidos capaz de produzir uma variedade de ligas a partir de mistura de pós-elementares. As fases de não equilíbrio sinterizados incluem soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis cristalinas e quasicristalinas, nanoestruturas e ligas amorfas.

A energia de moagem do pó é tanto maior quanto menor for o diâmetro das bolas e maiores forem a velocidade de moagem e a razão em massa bolas/material. Dentre algumas limitações, sob velocidade muito elevada as esferas ficam presas na parede interna da câmara e não exercem a força de impacto. Dessa forma a velocidade máxima da moagem deve ser logo abaixo da velocidade crítica. O número de colisões entre as bolas e o material é maior em velocidades maiores, pois estão relacionadas a frequência de movimentação da câmara, porém elevam a temperatura, melhorando a soldabilidade, a ductilidade e a difusividade dos elementos, sendo este último um promotor da homogeneização do material, porém aumenta a reatividade ao meio e pode induzir a ocorrência de transformação microestrutural, levando à decomposição de soluções sólidas supersaturadas ou fases metaestáveis. (SURYANARAYANA, 2001)

A forma mais comum usada para consolidação à verde do pó metálico, facilitando o seu manuseio, é a compactação uniaxial em moldes com o formato do produto desejado seguida da consolidação final por sinterização. A sinterização pode ser efetuada nos componentes sob o estado *totalmente sólido* ou no estado *componente sólido/ componente líquido*, sendo o primeiro caso o que tende a promover menor

influência de alteração microestrutural. A sinterização ocorre a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão do metal base ou da liga metálica considerada, sob condições controladas de temperatura, tempo e atmosfera (ARENHARDT et al, 2015). Vários mecanismos de difusão interatômica estão envolvidos, sendo que a difusão interfacial entre partículas de pó promove a sua união por ligações primárias, promovendo ganho na resistência mecânica, redução da porosidade e densificação do produto consolidado. (OLIVEIRA, 2014)

Este trabalho teve como objetivo processar por moagem de alta energia e por sinterização alumínio a partir do corpo de latas de refrigerante recicladas e sua caracterização microestrutural analisada e correlacionada com os parâmetros de processo adotados com base em dados da literatura.

## 2 | METODOLOGIA

A realização do trabalho experimental se dividiu em cinco etapas: moagem de alta energia, compactação, sinterização, preparação metalográfica e caracterização microestrutural.

O corpo de latas de refrigerante de alumínio de um mesmo fabricante do Brasil foram selecionadas, lavadas com água e detergente e cortadas em fragmentos de área quadrada de 2,5 x 2,5 mm. Os fragmentos foram submetidos à moagem em um moinho de alta energia do tipo planetário, com relação 10:1 entre o peso das bolas e o peso do material e rotação de 450 RPM. Em cada moagem foram usadas 3 gramas de material e 5 esferas de aço cromado (6 gramas por esfera). Foram realizados três tempos de moagem diferentes sob atmosfera ambiente, nos períodos de 1h, 1h30min e 2h. Para cada moagem, foi respeitado intervalo de parada a cada 30 minutos a fim de se evitar o super-aquecimento da câmara do moinho.

Os pós obtidos foram caracterizados por Análise de Distribuição Granulométrica, a fim de se obter o tamanho médio de partícula e a distribuição de tamanho de partículas, realizado em equipamento de análise de tamanho de partículas por difração de laser (Granulômetro), modelo CILAS 920, do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais da UFRN,

A primeira etapa de consolidação foi feita através de compactação uniaxial a frio no Laboratório de Metais e Ensaios Mecânicos (LABMEM) no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) da UFRN, a partir de uma matriz cilíndrica de 5 mm de diâmetro e o uso de 2,5 gramas do pó em cada compactação. Os corpos de prova a verde foram submetidos ao processo de sinterização em um forno tipo mufla 600 °C sob velocidade de aquecimento de 10°C/min e patamar de 1h, totalizando o tempo de 2h, sendo que as amostras foram deixadas no forno até o resfriamento. Para atmosfera de sinterização foi utilizado o gás argônio. Essa temperatura foi definida através da análise prévia por ensaio de térmico de dilatométrica, no equipamento NETZSCH DIL

402, do laboratório de análises térmicas do DEMAT\_UFRN, sob taxa de aquecimento de 10°C/min, visando-se o uso de uma temperatura de sinterização abaixo de qualquer indicativo de fusão para o pó metálico produzido.

Com a verificação do melhor resultado obtido pela moagem de 2h na obtenção do maior refinamento de tamanho de partículas, efetuou-se um novo procedimento de consolidação através da compactação à 400MPa e de sinterização à 470 °C sob o patamar de 5h, para posterior comparação com o material sinterizado à 600°C por 2h.

Tanto os pós como os materiais consolidados foram analisados por Difração de Raios-X (DRX) (Shimadzu modelo XRD-7000) para a identificação das principais fases presentes com varredura de 10° a 90° para 2θ e velocidade angular de 1°/minuto (0,0167°/segundo) no modo contínuo, realizado no Laboratório de Caracterização Estrutural dos Materiais (LCEM) do DEMAT-UFRN.

Os materiais também foram preparados metalograficamente por embutimento em resina acrílica de cura a frio, lixados em granalhas #240, #320, #400, #600, #1200 e #2000, polidos com pasta de diamante de 1,0 μm e atacados quimicamente em uma solução de 5 gramas hidróxido de sódio para 10 ml de água destilada durante 5 segundos. A aplicação da solução foi realizada através do contato de um chumaço de algodão embebido no reagente sobre cada amostra. Esse procedimento foi realizado no Laboratório de Caracterização dos Materiais (LCM) do DEMAT-UFRN.

Nas amostras polidas, antes de serem atacadas quimicamente, foram submetidas à análise quantitativa da porosidade através do método dos pontos (ASTM E562 - 11) via Microscopia Ótica, sendo calculados a média de 10 medições por amostra.

Após o ataque químico, as amostras foram caracterizadas microestruturalmente por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), modelo TM 3000 HITACHI, e por Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS) com sistema SDD (*Silicon Drift Detector*), em equipamento do Laboratório de Caracterização Estrutural dos Materiais (LCEM) do DEMAT - UFRN.

Análise de microdureza Vickers foi realizada nas amostras sinterizadas em um equipamento Pantec MV200A no laboratório GET da UFRN, aplicando-se uma carga de 2,94N durante 15 segundos, em pontos aleatórios da amostra. Calculou-se a média de 10 medidas por amostra e seu respectivo desvio padrão.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Efeito do tempo de moagem na granulometria

As curvas do ensaio de distribuição granulométrica obtidas no granulômetro a laser são exibidas a seguir. A **Figura 1**. mostra a curva de distribuição granulométrica, em que o diâmetro médio de partícula obtida com tempo de moagem de 1h, 1h30min e 2h foram de 119,3 μm, 114,0 μm e 104,5 μm, respectivamente. A moagem de 1h apresentou uma maior média de tamanho de partícula, além de uma faixa de distribuição

de tamanho mais estreita em relação aos tempos de moagem superiores, indicando condições menos favoráveis para uma consolidação por compactação via metalurgia do pó. Em contrapartida, a moagem por 2h apresentou o melhor resultado em termos de refinamento do pó, com o menor tamanho médio e a maior faixa de distribuição de tamanho, fatores favoráveis para maior compactação do pó sob compressão uniaxial e favorecendo produtos consolidados mais densos e menos porosos após a sinterização.

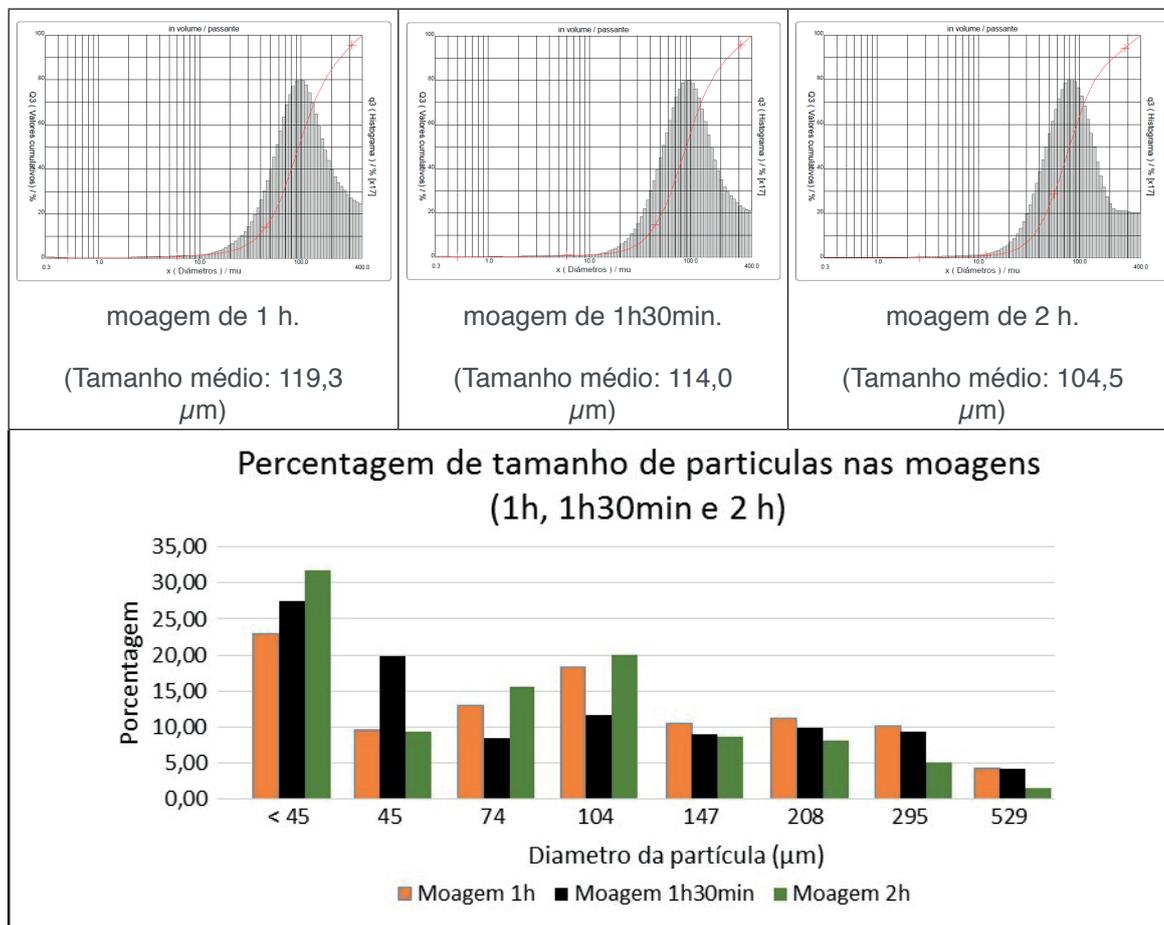


Figura 1: Distribuição granulométrica das partículas de pó para os tempos de moagem de 1h, 1h30min e 2h.

A matéria prima usada é à base de liga de alumínio baixa liga, sendo um material dúctil e portanto o processo de moagem está relacionado a um ciclo de deformação, soldagem e fragmentação das partículas, levando a diminuição do tamanho das partículas nos períodos de moagem efetuados. O diagrama da Figura 11 apresenta o comparativo de diferentes faixas de tamanho de partículas para os diferentes tempos de moagem. Sendo observado que os parâmetros de processo usados foram efetivos em alterar significativamente o tamanho e a distribuição das partículas de pó, onde as partículas mais refinadas foram mais frequentes nos maiores tempos de moagem.

### 3.2 Análise da morfologia das partículas de pó

A análise morfológica das partículas foi realizada via microscopia eletrônica de varredura (MEV) visando a caracterização do formato das partículas de pó em relação ao tempo de moagem. A **Figura 2** mostra imagens representativas das partículas

resultantes dos três tempos de moagem (1h, 1h30min e 2h). Em todos os casos ocorreu uma efetiva fragmentação do material original, o qual possuía área quadrada de 2,5 x 2,5 mm, resultando em partículas de tamanhos micrométricos em concordância com os resultados de distribuição e tamanho apresentados pela análise granulométrica a laser (tópico 3.1). Uma característica dominante foi a forma irregular e escamosa para os três períodos de moagem, a qual segundo SURYANARAYANA (2001) é uma característica comum em partículas dúcteis cominuídas por moagem.

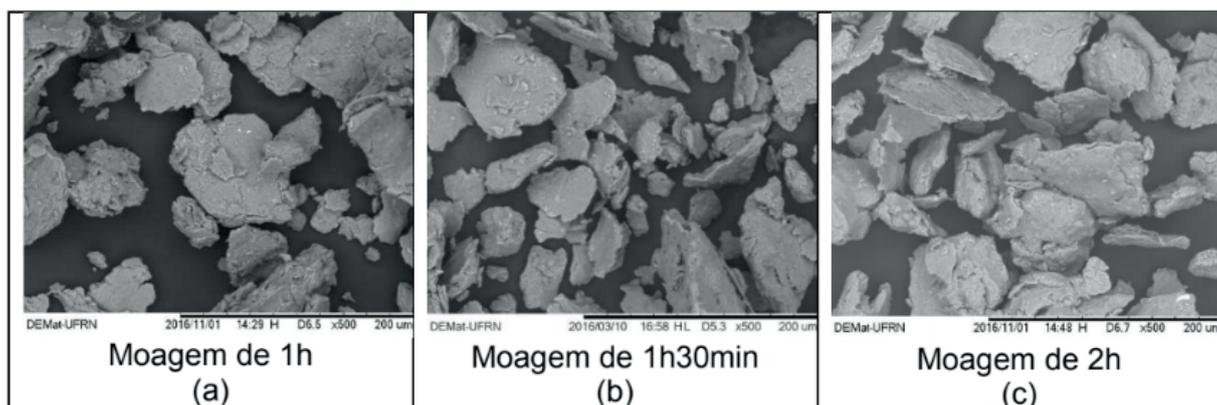


Figura 2: Morfologia das partículas observadas via MEV: (a) partículas obtidas com 1h de moagem; (b) partículas obtidas com 1h30min de moagem; (c) partículas obtidas com 2h de moagem.

Analisando a Tese de FOGAGNOLO (2000), um maior tempo de moagem associado ao uso de bolas de menor diâmetro durante a moagem ou ao uso de bolas de diâmetros combinados (esferas grandes e pequenas), podem reduzir mais efetivamente o tamanho das partículas de pó, assim como promover geometrias mais equiaxiais. Esse comportamento é válido até um período de moagem limite, onde períodos excedentes de moagem podem promover a aglomeração de partículas finas de forma indesejada e reduzindo a efetividade do processo. Comparando esse efeito com os resultados aqui apresentados, pode se concluir que o material processado a partir do corpo de latas de refrigerantes não atingiu o período limite de moagem, podendo ser cominuído acima das 2h utilizada, com o intuito de obter partículas menores e mais equiaxiais. Porém, deve-se levar em consideração o maior custo que poderá acarretar e os danos microestruturais e de oxidação do pó, uma vez que a rota de processamento proposta se baseia em moagem sob atmosfera ambiente, sem o uso de gás inerte ou produto similar.

Por outro lado, a presença de partículas de forma irregular, escamosa e angular, de acordo com FIGUEIREDO (2013), quanto mais irregular for a partícula maior será a área superficial específica livre para interação entre as moléculas na sinterização, formando uma peça mais compacta e com melhores propriedades mecânicas. Além disso, uma larga distribuição granulométrica, como a presença de partículas finas associados à pós grosseiros auxiliam em um maior empacotamento durante a compactação, visto que os vazios são facilmente preenchidos pelas mesmas.

### 3.3 Análise da porosidade dos materiais consolidados

Os materiais sinterizados à 600°C a partir dos pós cominuídos por 1h, 1h30min e 2h, e o material sinterizado à 470°C com o pó cominuído por 2h tiveram sua porosidade média determinada pelo método dos pontos, conforme resultado apresentado na Tabela 2.

Condições de sinterização	600°C por 2h			470°C por 5h
Tempo de moagem	1h	1h30min	2h	2h
Porosidade	26%	19%	13%	7,5%

Tabela 2: Porosidade dos materiais sinterizados.

Verifica-se que os períodos de moagem adotados foram bastante efetivos na densificação do material após a sinterização à 600°C por 2h., apresentando porosidades de 26%, 19% e 13% para os tempos de moagem de 1h, 1h30min e 2h, respectivamente. Uma redução ainda maior da porosidade, de 7,5%, foi obtida para o material sinterizado à 470 °C por 5 horas. Ou seja, embora consolidado à uma temperatura bem menor, o maior tempo de exposição promoveu uma maior atuação dos mecanismos de difusão interfaciais com a maior densificação do produto.

A Figura 3 mostra as micrografias obtidas em MEV, que indicam a diferença de porosidade entre as amostras sinterizadas a 600 °C. A porosidade do material é relacionada à curva de distribuição de tamanho de partícula, portanto como já citado anteriormente, o fato do pó obtido em 2h de moagem ter melhor distribuição de tamanho de partícula e menor tamanho médio resulta em um material consolidado com menor porosidade.

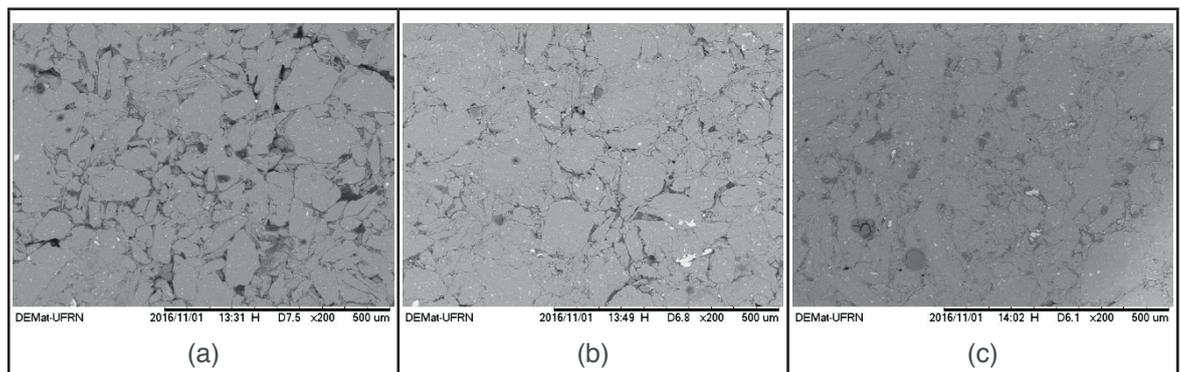


Figura 3: : Micrografias comparativas da densificação dos materiais sinterizados à 600 °C, proveniente dos pós submetidos aos diferentes períodos de moagem: (a) 1h de moagem (b) 1h30min de moagem (c) 2h de moagem

Na micrografia da Figura 4 observa-se um maior grau de consolidação, com menor porosidade e a maior ocorrência de coalescência das partículas de pó através da difusão de átomos durante a sinterização à 470°C por 5 horas do pó moído durante

2 horas.

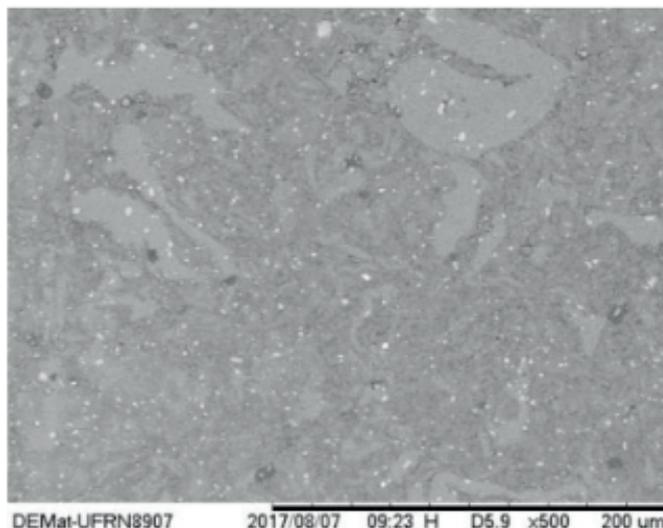


Figura 4: Micrografia da amostra após sinterização à 470°C por 5h.

### 3.4 Análise microestrutural por Difração de Raios-X

A análise de difração de raios-x permitiu identificar as principais fases presentes nos pós processados e nos materiais sinterizados, a partir da comparação com fichas catalográficas padrões da literatura.

A Figura 5a apresenta os difratogramas com as fases encontradas por meio das análises das amostras do pó de alumínio conforme os diferentes tempos de moagem e a Figura 5b os difratogramas dos mesmos pós após a sinterização à 600°C por 2h. Como fase principal está a Al-alfa (CFC), além das fases  $Al_6Mn$ ,  $AlFe_3$  e  $Mg_2Si$ . As fases encontradas estão de acordo com as fases esperadas para a liga 3004 ou similar usadas comercialmente na fabricação do corpo das latas de refrigerantes. As fases  $AlFe_3$  e  $Mg_2Si$  foram claramente identificadas para o tempo de moagem de 1h, mas não para os demais casos, justificado pela pequena quantidade das mesmas associado ao limite de detecção do equipamento de DRX. Uma outra hipótese é uma possível solubilização parcial dos componentes dessas fases na matriz de Al-alfa com tempos maiores de moagem de alta energia, embora improvável devido à baixa solubilidade do Fe e do Si na matriz (Al-alfa), além de não ter sido detectado pelo DRX após a sinterização (condição com maior tendência de precipitação dessas fases).

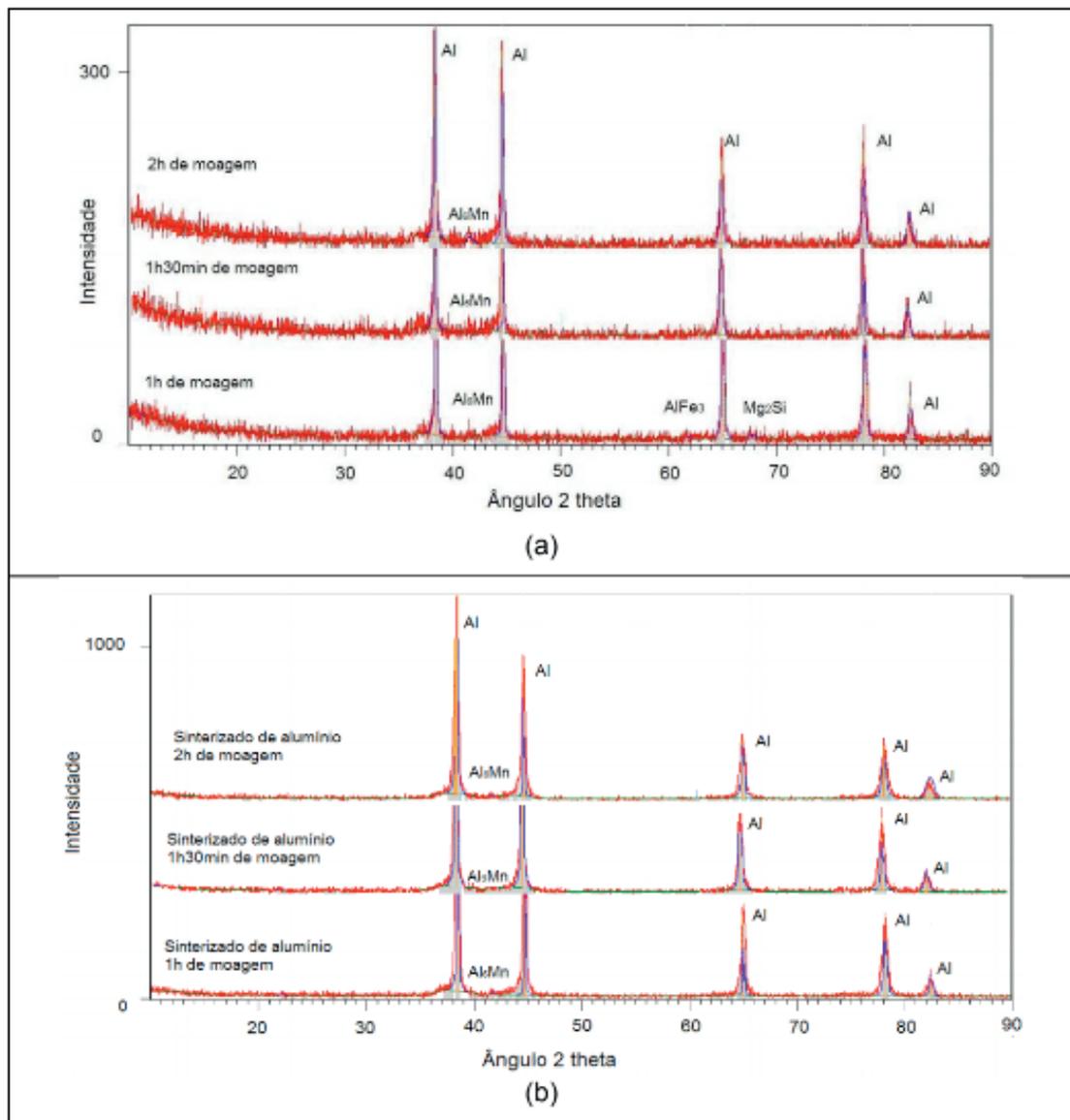


Figura 5: Difratogramas de Raios-X: (a) Alumínio em pó após moagens de 1h, 1h30min e 2h; (b) Alumínio sinterizado à 600°C por 2h a partir dos pós moídos por 1h, 1h30min e 2h [Autor].

### 3.5 Microanálise por EDS

As micrografias obtidas por MEV revelam a homogeneidade da distribuição das fases precipitadas nos materiais sinterizados sob todas as condições de processo, além da presença marcante de precipitados claros dispersos na matriz de Al-alfa. De forma representativa, a Figura 6a, referente a liga obtida com 1h de moagem e sinterizada a 600°C, mostra essa característica predominante. A microanálise por EDS da Figura 6b mostra a presença dos elementos Fe, Mn, Al e Si presentes nesses precipitados. Assim, comparando com os resultados encontrados por DRX, conclui-se que os precipitados são constituídos pelas fases Al<sub>6</sub>Mn (em maior quantidade) e de AlFe<sub>3</sub>. Esses precipitados tem característica frágil e, ao mesmo tempo que podem elevar a resistência mecânica do produto, podem também promover microtrincas sob carregamento mecânico reduzindo a ductilidade.

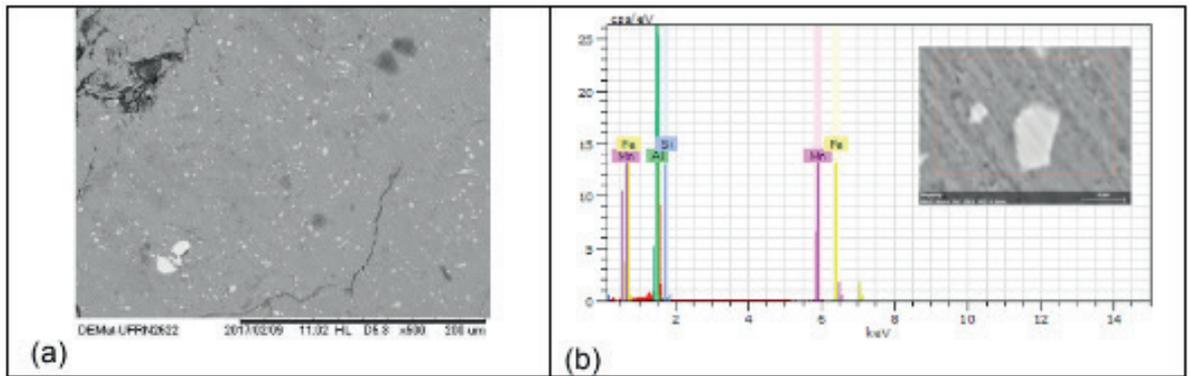


Figura 6: (a) Micrografia da distribuição da fases precipitadas na liga com 1h de moagem e sinterizada a 600°C obtida em MEV; (b) Análise de EDS das fases precipitadas na liga.

Outro dado interessante está expresso na Tabela 3 com os valores da composição química das amostras após moagem de alta energia por 2h antes e depois da sinterização à 470°C por 5h, obtidos por EDS.

Elemento químico	Al	O	Mg	Mn	Cu	Fe	Ti	Si
<b>Amostra não Sinterizada (% Peso)</b>	94,04	3,15	1,74	0,51	-	0,18	0,11	0,26
<b>Amostra Sinterizada à 470°C por 5h (% Peso)</b>	76,30	19,08	1,27	0,83	0,63	0,43	0,34	0,12

Tabela 3: Composição Química das Amostras obtidas por MEV-EDS, moídas por 2 h no estado antes e após a sinterização à 470°C por 5h

De acordo com a Tabela 3, com exceção do oxigênio, verifica-se uma variação discreta dos demais elementos. Isso se deve, provavelmente, à região analisada por EDS no material sinterizado ser diferente da região analisada do material antes da sinterização. Apesar disso, de acordo com VERRAN (2004), as porcentagens de Si, Fe, Mg estão dentro da faixa de tolerância da composição química do corpo da lata de bebida.

Já o aumento significativo do teor de oxigênio de 3,15%(% peso) para 19,08% (% peso) após a sinterização é um forte indicativo da ocorrência de oxidação da amostra. Este resultado se justifica pela ausência de gás inerte durante a sinterização associado à exposição pelo período de 5 horas à 470 °C dentro do forno, permitindo a difusão e a reação do oxigênio com o alumínio formando a fase mais estável  $Al_2O_3$ , sendo essa uma desvantagem do processo sem o uso de atmosfera inerte, uma vez que tende a afetar negativamente as propriedades mecânicas.

### 3.6 Ensaio de Microdureza Vickers

O resultado do ensaio de microdureza Vickers apresentou valores próximos aos obtidos pelas ligas de alumínio em geral, de acordo com a literatura consultada (ALMEIDA, 2015; MARTINS, 2005; BARBOSA, 2001). Na Figura 10 é mostrado o comparativo da média dos valores de microdureza com o tempo de moagem com os

seus respectivos desvios padrões.

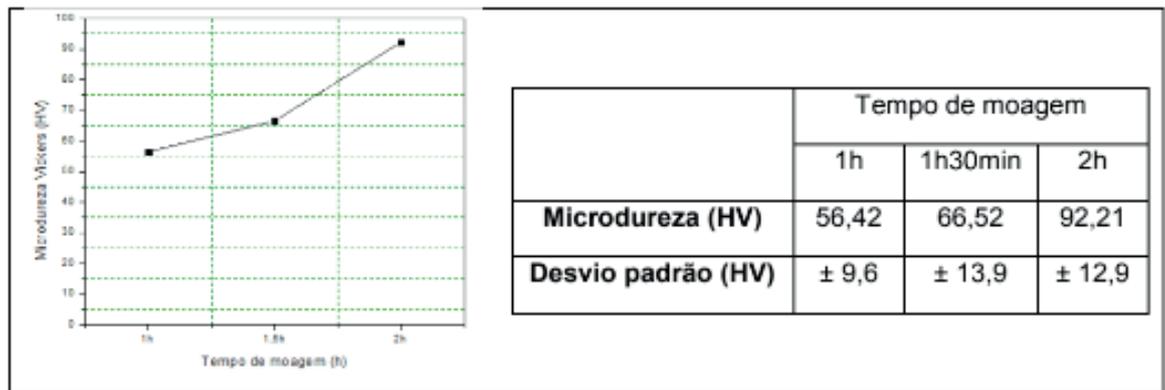


Figura 10: Microdureza Vickers em função do tempo de moagem para as amostras sinterizadas à 600°C por 2h e à 470°C por 5h.

A composição da liga reciclada pode ter contribuído para aumento da dureza, favorecendo a precipitação de partículas, que é um dos mecanismos de endurecimento do alumínio. Nas micrografias analisadas é possível observar a presença da fase  $Al_6Mn$  distribuída de forma homogênea na liga, o que resulta no aumento da dureza. Os valores de microdureza obtidos estão próximos aos valores que as ligas de alumínio apresentam em geral, de acordo com a literatura consultada (ALMEIDA, 2015; MARTINS, 2005; BARBOSA, 2001).

Um segundo fator a ser analisado é o tempo de moagem, que quanto maior for tende a promover microestruturas mais metaestáveis (menor tamanho de grão, maior formação de solução sólida super saturada da fase Al-alfa, maior grau de encruamento).

Um terceiro fator é o tamanho de partícula de pó, que quanto menor for, mais reativo e mais rápido tende a formar a união das partículas por difusão (empescoamento) no processo de sinterização.

Assim, há um processo competitivo de mecanismos de endurecimento e de amolecimento durante a sinterização dos pós provenientes de três tempos de moagem diferentes, onde pelo ensaio de dureza verificou-se que o maior tempo de moagem promoveu o domínio de mecanismos de endurecimento nos produtos sinterizados. Em contrapartida, esse efeito não foi o mesmo para o comportamento sob compressão, onde a maior resistência foi obtida para 1h30min de moagem, seguida de 2h e de 1h. Nesse caso, uma análise mais detalhada da porosidade e da microestrutura é recomendada para trabalhos futuros, tais como a análise de precipitados nanométricos via microscopia de emissão de campo (FEG) ou por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Comprando a matéria-prima de origem, os fragmentos do corpo das de refrigerantes provêm de encruamento por laminação, sendo encruados também por moagem de alta energia, porém, o processo final de sinterização promove alívio de tensões e o crescimento de grão, que são mecanismos de amolecimento. Já uma possível ocorrência de precipitação do  $Al_6Mn$  atuaria como mecanismo de

endurecimento. Devido aos diversos mecanismos envolvidos, um resultado claro obtido que dominou o processo do aumento da dureza foi a consolidação de materiais com menor porosidade (moagem de 2 horas e sinterização à 470°C por 5h).

#### 4 | CONCLUSÃO

- Através das análises microestruturais efetuadas, verificou-se que o pó metálico apresentou uma boa distribuição de tamanho de partículas, desejável para um maior empacotamento.
- A amostra sinterizada apresentou também porosidade satisfatória, devido ao tamanho satisfatório do pó. Entretanto, verificou-se um grau indesejável de oxidação, que pode ser oriundo do tempo de tratamento térmico ou da ausência do gás de arraste.
- O maior refinamento do pó moído por 2h (tamanho médio de partícula de 104,5  $\mu\text{m}$ ) promoveu maior densificação nas amostras sinterizadas, alcançando 13% de porosidade e maior dureza Vickers (92,2 HV).
- O material mais refinado, moído por 2h e sinterizado 470°C por 5h promoveu uma maior densificação, alcançando 7,5% de porosidade no produto gerado. Nesse caso, o maior tempo de processo foi mais efetivo em promover a difusão interatômicas e efetividade da consolidação em um produto mais compacto.
- A análise microestrutural por Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelou uma microestrutura composta por precipitados  $\text{Al}_6\text{Mn}$  dispersos na matriz de Al-alfa (CFC), típicos da liga Al-Mn. Outros intermetálicos comuns da liga do corpo da lata (AA3004) foram detectados em pequena fração como  $\text{Al}_3\text{Fe}$  e  $\text{Mg}_2\text{Si}$ .

#### 5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ (Projeto Universal 478987 / 2012-9), bolsa CNPQ PIBIC e ao PPGCEM-UFRN pelo suporte fornecido.

#### REFERÊNCIAS

ALMEIDA, D. T. **Análise microestrutural e avaliação mecânica de juntas de soldadas por fricção e mistura mecânica (FSW) da liga de alumínio 5182-O**. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), UFRS. Porto Alegre, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM E 562 – 11). **Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count**. 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS HANDBOOK. Properties and selection: nonferrous alloys and

special-purpose materials, V.2, ASM, 1992.

ARENHARDT, Sandro Luís; SILVA, Magnos Marinho da; GARCIA, Guilherme Santos; MARTINS, Vinícius; ROCHA, Alexandre da Silva. **Estudo do Comportamento do Alumínio (Al) com adição de 1% Cobre (Cu) obtido pela Metalurgia do Pó Convencional**. Ciência & Engenharia (Science & Engineering Journal 24 (1): 99 – 104, jan. – jun. 2015). ISSN 1983-4071.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, ABAL. **Alumínio e suas ligas**. Disponível em <<http://www.abal.org.br>>. Acesso em: 10 jun. 2017.

BARBOSA, C. **Caracterização de ligas de alumínio extrudadas e soldadas por centelhamento**. 163f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2001

CARDOSO, José Guilherme da Rocha et al. **A indústria do alumínio: estrutura e tendências**. BNDES Setorial, v. 33, p.43-88, mar. 2011.

CHIAVERINI, Vicente. **Metalurgia do pó: Técnica e produtos**. 3. ed. São Paulo: Édile Serviços Gráficos e Editora, 1992.

Dabhade, Vikram ; Kansuwan, Panya ; Misiolek, Wojciech. **Consolidation Of Aluminum Powder During Extrusion**. International Journal of Powder Metallurgy, July-Aug. . 2008, Vol.44(4), pp.27-36.

FIGUEIREDO, Nathália Cândido. **CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA DE FASES EM UMA LIGA FE-30NI PROCESSADA POR METALURGIA DO PÓ**. 2013. 51 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

FOGAGNOLO, João Baptista. **Estudo do processo de fabricação de materiais compósitos de matriz de alumínio por metalurgia do pó, via moagem de alta energia e extrusão**. 256f Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), UNICAMP. Campinas, 2000.

GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ. **A Metalurgia do Pó: Alternativa econômica com menor impacto ambiental**. São Paulo: Ed. Metallum, 1. ed., 2009.

HATCH, J. E. **Aluminum: properties and physical metallurgy**. ASM.1993.

MARTINS, J. de P. **Evolução da microestrutura e da textura durante o processamento de chapas da liga Al-Mn-Fe-Si (3003) produzidas por lingotamento contínuo: um estado comparativo com o processo contínuo**. 203F. Tese (Doutorado em engenharia). USP. São Paulo, 2005

MERCHANT, H. D.; MORRIS, J. D.; HODGSON, D. S. **Characterization of intermetallics in Aluminum Alloy 3004**. Materials Characterization 25: 339-373. 1990.

MONDOLFO, L. F.; **Aluminum alloys: structure and properties**. Butterworths. London, 1976.

OLIVEIRA, Tatiane Potiguara. **Efeito da moagem de alta energia na densificação e microestrutura do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Cu**. 2014. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

PATROCINIO, P. R. G.; **Caracterização da textura e do orelhamento (aerino) da liga AA3104 após redução a frio**. 117f. Dissertação (Mestrado em ciências). USP. Lorena, 2011.

PERES, Mauricio Mhirdai; Kiminami, Cláudio Shiynti; Fogagnolo, João Batista; Jorge, Alberto Moreira; Botta, Walter José; BOLFARINI, Claudemiro. **Extrusão a quente de ligas de alumínio nanoestruturadas em pó: efeito da precipitação no controle microestrutural**. Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração, v. 7, p. 6-11, 2010.

PERES, Mauricio Mhirdai; JORGE JUNIOR, Alberto Moreira ; FOGAGNOLO, João Batista ; KIMINAMI, Cláudio Shiynti ; BOLFARINI, Claudemiro ; BOTTA FILHO, Walter José . **Hot Extrusion of Nanostructured Al-Powder Alloys: Grain Growth Control and the Effect of Process Parameters on Their Microstructure and Mechanical Properties**. Metallurgical and Materials Transactions. A,

Physical Metallurgy and Materials Science, v. 40, p. 3314-3321, 2009a.

PERES, Mauricio Mhirdau; KIMINAMI, Cláudio Shyinti ; BOLFARINI, Claudemiro ; BOTTA FILHO, Walter José ; JORGE JUNIOR, Alberto Moreira. **Effect of Dislocation Mechanisms during Extrusion of Nanostructured Aluminum Powder Alloy**. Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science, v. 40, p. 3322-3330, 2009b.

PERES, Mauricio Mhirdau; FOGAGNOLO, João Batista; JORGE JUNIOR, Alberto Moreira; KIMINAMI, Cláudio Shyinti ; BOTTA FILHO, Walter José; BOLFARINI, Claudemiro. **Processing and Simulation for Consolidation of Nanostructured Al-Cu Powder Alloys**. Materials Science Forum, v. 570, p. 97-102, 2008a.

PERES, Mauricio Mhirdau; FOGAGNOLO, João Batista; KIMINAMI, Cláudio Shyinti; BOTTA FILHO, Walter José; BOLFARINI, Claudemiro; JORGE JUNIOR, Alberto Moreira. **Análise do Comportamento Sob Extrusão de Pós Nanoestruturados de Ligas de Alumínio como um Processo Termicamente Ativado**. Tecnologia em Metalurgia e Materiais (São Paulo. Impresso), v. 5, p. 6-11, 2008b.

PERES, Mauricio Mhirdau; FOGAGNOLO, João Batista; AUDEBERT, Fernando E.; SAPORITI, Fabiana; JORGE JUNIOR, Alberto Moreira; KIMINAMI, Cláudio Shyinti; BOTTA FILHO, Walter José; BOLFARINI, Claudemiro. **Hot Extrusion of Nanostructured Al Alloy Powder: Extrusion Ratio and Temperature Effect on the Microstructure and Mechanical Properties**. Materials Science Forum, v. 570, p. 91-96, 2008c.

REIS, A. A.; **Parâmetros de processamento para tixotomização de uma liga Al-3,8%Si reciclada a partir de latas de alumínio**. 130f. Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais -. IFES. Vitória, 2013.

SILVA, Bismarck Luiz; DESSI, João Guilherme; GOMES, Leonardo Fernandes; PERES, Mauricio Mhirdau; CANTÉ, Manuel Venceslau; SPINELLI, José Eduardo. **Assessing microstructures and mechanical resistances of as-atomized and as-extruded samples of Al-1wt%Fe-1wt%Ni alloy**. Journal of Alloys and Compounds, v. 691, p. 952-960, 2017.

SOUSA, Marcio Marcelo Sampaio de. **Estudo do Processo de Fabricação de Compósitos de Matriz Metálica da Liga de Alumínio AA6061 por Metalurgia do Pó via Moagem de Alta Energia e Sinterização a Vácuo**. 2012. 129 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

SOUZA, José Raelson Pereira de. **EFEITO DA SINTERIZAÇÃO E DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS EM LIGAS DE ALUMÍNIO RECICLADAS A PARTIR DE LATAS DE BEBIDAS**. 2017. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

SURYANARAYANA, C. **Mechanical alloying and milling**. Progress in Materials Science, 46, p. 1-184, 2001.

VERRAN, Guilherme Ourique; KURZAWA, Udo; PESCADOR, Wagner Arcaro. **RECICLAGEM DE LATAS DE ALUMÍNIO VISANDO A OBTENÇÃO DE MATÉRIAS PRIMAS COM QUALIDADE PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS METALÚRGICOS DE FABRICAÇÃO**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 2004. Florianópolis: ICTR, 2004. p. 4290 - 4300.

WANG, Xiao-Xi ; HE, Min ; ZHU, Zhen ; XUE, Ke-Min ; LI, Ping. **Influence of twist extrusion process on consolidation of pure aluminum powder in tubes by equal channel angular pressing and torsion**. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, July 2015, Vol.25(7), pp.2122-2129.

ZILNYK, Kahl. **Influência da Moagem de Alta Energia na porosidade de produtos da metalurgia do pó**. In: ENCONTRO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA DOS CAMPOS GERAIS, 4., 2008, Ponta Grossa. **Anais...** . Ponta Grossa: 2008.

## ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES DE POLIPIRROL EM SUPERFÍCIES DE ALUMÍNIO 2024: INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO

**Andrea Santos Liu**

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia de São Paulo  
São José dos Campos - SP

**Alex Fernandes de Souza**

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia de São Paulo  
São José dos Campos - SP

**Liu Yao Cho**

Universidade do Vale do Paraíba, Instituto de  
Pesquisa e Desenvolvimento  
São José dos Campos - SP

**RESUMO:** Polipirrol (PPy) é um polímero condutor que tem sido estudado para inúmeras aplicações, ressaltando-se o uso em baterias, sensores, membranas e na proteção de metais oxidáveis contra corrosão. O polímero pode ser sintetizado por métodos químico ou eletroquímico, a partir de soluções aquosas ou orgânicas. O eletrólito empregado pode participar como dopante e incorporar no filme polimérico. A estrutura da espécie eletrolítica afeta a condutividade, a estabilidade e a morfologia do PPy. Neste trabalho, será apresentado os resultados da eletrodeposição de filmes de PPy em meio aquoso contendo ácidos carboxílicos (oxálico e tartárico). Foi observado por análises de Microscopia de Varredura Eletrônica a formação de filmes

com estruturas “tipo *cauliflower*”. Os ensaios de polarização potenciodinâmica também indicaram que os filmes podem proteger o metal contra corrosão, observando-se deslocamento de potencial de corrosão para a direção mais positiva e menores densidades de corrente anódicas para as superfícies de alumínio recobertas por PPy. Foi possível concluir que os filmes eletrodepositados em meio de ácido tartárico apresentou melhor desempenho na proteção do metal contra corrosão.

**PALAVRAS-CHAVE:** alumínio 2024, eletrodeposição, polipirrol

**ABSTRACT:** Polypyrrole (PPy) is a conducting polymer that has been investigated for applications in batteries, sensors, membranes and protection of metals against corrosion. The polymer can be prepared by electrochemical methods from aqueous or organic media and the electrolytic species can participate as dopant and incorporate into the polymeric films. The structure of dopant affects the conductivity, the stability and the morphology of the PPy films. In this work, the influence of aliphatic organic acids on the electrodeposition of PPy films on 2024-T3 aluminum alloy was investigated. It was observed that the film deposited in tartaric acid was more efficient to protecting aluminum against corrosion than that formed in oxalic acid. The SEM indicated that the films presented a

structure cauliflower.

**KEYWORDS:** 2024 aluminum alloy, electrodeposition, polypyrrole

## 1 | INTRODUÇÃO

O alumínio e suas ligas tem ocupado um lugar de destaque na indústria aeronáutica e de transportes em geral por mais de um quarto de século. No início dos anos 80, pensava-se que o surgimento de materiais cerâmicos e novas cerâmicas metálicas poderia ser o ponto final da expansão do alumínio. No entanto, nos últimos anos presenciou-se um aumento progressivo tanto no uso deste tipo de ligas, como na busca de novas com melhores propriedades mecânicas e resistência à corrosão.

Uma característica específica da indústria aeroespacial, que difere do setor dos transportes em geral, deriva do fato de que as aeronaves são o único meio de transporte que opera no ar. Neste contexto, torna-se necessária a construção de aeronaves com materiais com baixa massa específica para atingir um peso mínimo, além da exigência da alta resistência mecânica e elevada resistência à corrosão, já que estão sujeitos a grandes esforços e distribuições de cargas complexas, em momentos de maior risco como pousos e decolagens e podem estar expostas a ambientes muito agressivos, de elevada salinidade e umidade, dentre outros fatores que podem afetar este material.

Entre as ligas mais utilizadas pelo setor aeronáutico, destaca-se a liga de alumínio 2024, cujo principal elemento de liga é o cobre, o qual promove um aumento da resistência mecânica, mas torna a liga mais susceptível à corrosão. Buscando inibir a corrosão da liga de alumínio 2024, utiliza-se métodos como a fosfatização e cromatização. A fosfatização contém elementos como níquel, zinco e manganês. Além disso, o descarte inadequado de compostos a base de fósforo pode resultar em problemas ambientais, como a eutrofização de ambientes aquáticos, que provoca a redução do nível de oxigênio dos rios, lagos e mares, prejudicando o desenvolvimento destes ecossistemas. Por outro lado, a cromatização utiliza compostos de cromo hexavalente, associados a problemas de câncer nos seres humanos.

Buscando alternativas sustentáveis para a substituição destes processos, inúmeros grupos de pesquisa têm estudado os polímeros condutores. Estes polímeros podem atuar como uma barreira física que protege o metal do meio corrosivo. Entre os principais polímeros condutores destaca-se o polipirrol (PPy) que possui boa estabilidade química e facilidade de síntese química e eletroquímica.

Este trabalho tem como objetivo investigar a influência do eletrólito na eletrodeposição de filmes de PPy em ligas de alumínio 2024-T3. Além disso, visa analisar a eficiência da proteção da liga metálica pelos filmes poliméricos através de ensaios de polarização potenciodinâmica, em meio agressivo de cloreto de sódio.

## 1.1 Alumínio e suas Ligas

O alumínio é um metal de larga utilização no setor industrial, devido às suas propriedades, como baixa massa específica, alta condutividade térmica e elétrica e boa resistência à corrosão, a qual é atribuída à formação de uma camada de óxido de alumínio passiva e aderente sobre o metal.

Entretanto, a camada de óxido de alumínio se dissolve em meios muito ácidos ou alcalinos ( $\text{pH} < 4$  ou  $\text{pH} > 9$ ), perdendo seu caráter protetor. A Figura 1 apresenta o diagrama de Pourbaix para o alumínio (VARGEL, 2004).

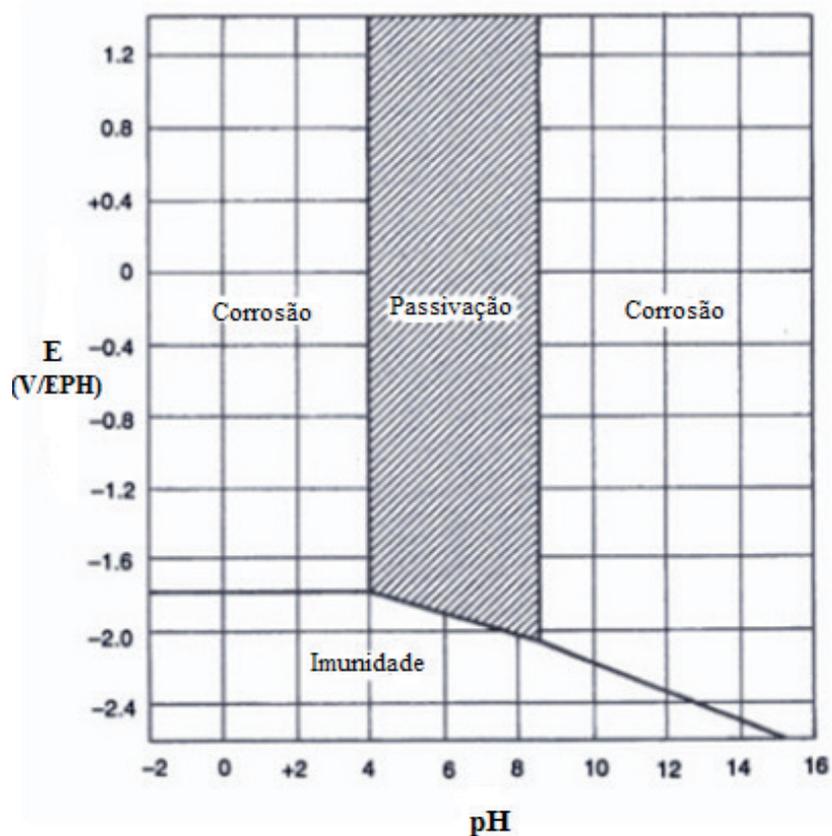


Figura 1: Diagrama de Pourbaix do alumínio (VARGEL, 2004)

Na Figura 1 observa-se as regiões onde ocorrem a passivação e a imunidade, bem como aquelas onde ocorrem a corrosão do metal em função do pH.

Vale ressaltar que o alumínio puro apresenta baixa resistência mecânica, sendo necessária a adição de elementos de liga, tais como, Cu, Zn, Mg, dentre outros. Essas ligas são identificadas por norma internacional, que prevê a utilização de números para diferenciar a composição e o tratamento térmico aplicado a cada superfície.

A composição é identificada por quatro números: o primeiro expressa o elemento de liga em máxima concentração; o segundo identifica o elemento químico que constitui a matriz metálica - no caso o alumínio; e os dois últimos dígitos são específicos para cada liga. O Quadro 1 mostra as principais ligas de alumínio, sua composição e aplicações.

Tipos de ligas	Elemento de liga	Características/ aplicações
1050, 1100	Al puro	Apresentam elevada resistência à corrosão. É utilizada em equipamentos de indústria alimentícia, química, bebidas e trocadores de calor.
2017, 2024	Al – Cu	Apresentam alta resistência mecânica e elevada ductilidade. É usada em peças usinadas e forjadas e na indústria aeronáutica.
3003, 3105	Al – Mn	São ligas para diversas finalidades. Usada em diversos tipos de meios de transportes e equipamentos de indústria química e alimentícia.
4043, 4047	Al – Si	Ligas destinadas a varetas de solda.
5005, 5052, 5056	Al – Mg	Elevada resistência a ambiente saturado de cloreto. Usada em meios de transportes, utensílios domésticos e construção civil.
6053, 6061, 6063	Al – Mg – Si	Ligas tratadas termicamente, utilizadas em meios de transportes e pela indústria em geral.
7075	Al – Zn	Ligas tratadas termicamente, com alta resistência a corrosão, e apresentam elevada resistência a esforços mecânicos em vários segmentos industriais.

**Quadro 1:** Principais ligas de Alumínio, sua composição e aplicações (ABAL, 2007)

Conforme apresentado no Quadro 1, as ligas de alumínio 2024 são de interesse para a indústria aeronáutica, devido a sua baixa massa específica e propriedades mecânicas elevadas, o que a tornam mais eficiente em comparação à outros metais, como o aço.

Na liga 2024, o cobre é usado como o principal elemento na liga, sendo utilizado em aplicações que exigem uma alta relação força / peso e também apresenta boa resistência à fadiga. Entretanto, apresenta baixa resistência à corrosão, por isso é frequentemente revestido com alumínio (ALCLAD) (CHEN et al., 2018).

A composição da liga contém entre 4,3 e 4,5% de cobre, 0,3 e 0,5% de manganês, 1,3 e 1,5% de magnésio e menos de 0,5% de silício, zinco, níquel, cromo e chumbo. A solubilidade do cobre em alumínio varia de 0,45% a 300 °C, até 5,7% a 547 °C (HUANG et al., 2016). O cobre endurece o alumínio, e desta forma, essas ligas têm excelentes propriedades mecânicas, mantendo a boa usinabilidade e leveza intrínseca do alumínio.

A liga de alumínio 2024 é mais susceptível à corrosão localizada. Esse tipo de corrosão ocorre devido à presença de intermetálicos Cu/Al que funcionam como micropilhas galvânicas quando entram em contato com água, hidrogênio ou oxigênio, favorecendo a formação de pites no alumínio (SZKLARSKA, 1999)

Esse tipo de corrosão é favorecido na presença de íons cloreto, onde a camada passiva de  $Al_2O_3$  é susceptível a um ataque localizado, permitindo o desenvolvimento de pites na região de passividade, conforme apresentado na Figura 2.

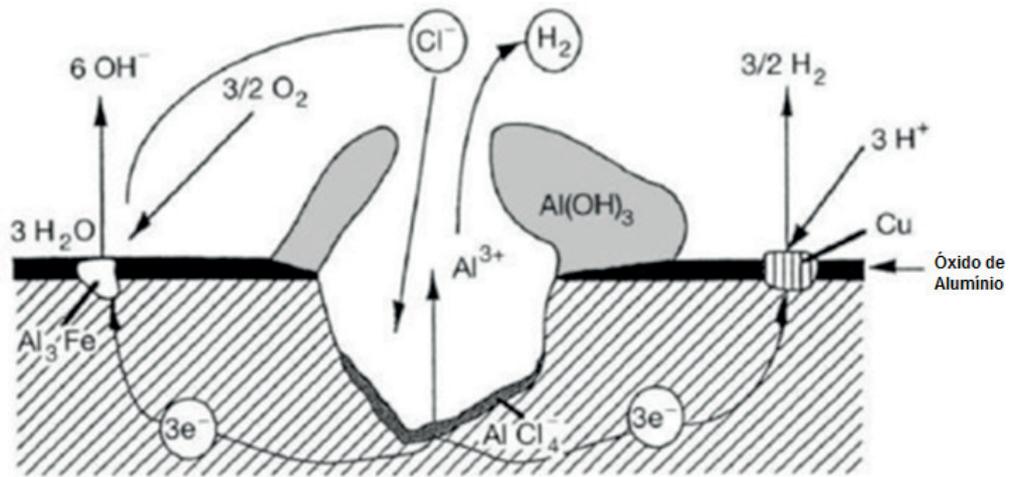
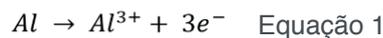


Figura 2: Ilustração da corrosão por pite do alumínio (VARGEL, 2004)

Conforme observado na Figura 2, quando exposto a um ambiente agressivo, principalmente contendo íons cloreto, o alumínio sofre corrosão, de acordo com as equações apresentadas nas Equações 1 a 3:

**Oxidação no anodo que ocorre no interior da cavidade:**



**Redução no catodo que ocorre fora da cavidade:**



Atualmente, para controlar a corrosão das superfícies de alumínio no setor aeronáutico, são empregados compostos a base de cromo hexavalente, tanto nos processos de tratamento superficiais, quanto incorporados a primers (HASSANNEJAD et al., 2017). Esses compostos apresentam baixo custo, facilidade de aplicação e solubilidade relativamente elevada em H<sub>2</sub>O. A aplicação destes compostos promove a formação de óxidos compostos e aderentes na superfície do metal, impedindo o contato entre o meio corrosivo e o metal, através da formação de uma camada de conversão, apresentada na Equação 4. (WANG et al., 2017).



A alta eficiência dos inibidores a base de cromato também está associada com certa quantidade de Cr(VI) adsorvida sobre a camada de óxido, que pode ser reduzido quando a superfície de alumínio se tornar exposta por defeitos ou falhas na camada de óxido, regenerando o filme protetor (KLOET, 2003).

Apesar destas vantagens, a toxicidade destes compostos é muito elevada, sendo

classificados como mutagênicos e carcinogênicos, além de causarem graves danos ao meio ambiente (JORDÃO, 1999; FERREIRA, 2002).

Os polímeros condutores, tais como polianilina, polipirrol e politiofeno, consistem em uma possível alternativa ao uso de compostos a base de cromo hexavalente para a proteção de metais oxidáveis contra corrosão.

## 1.2 Polipirrol

O polipirrol é um polímero condutor que tem sido investigado para inúmeras aplicações, destacando-se sensores, baterias, membranas e dispositivos semicondutores. Apresentam algumas vantagens em relação aos semicondutores tradicionais, como a flexibilidade e a facilidade de processamento (VAN et al., 2018).

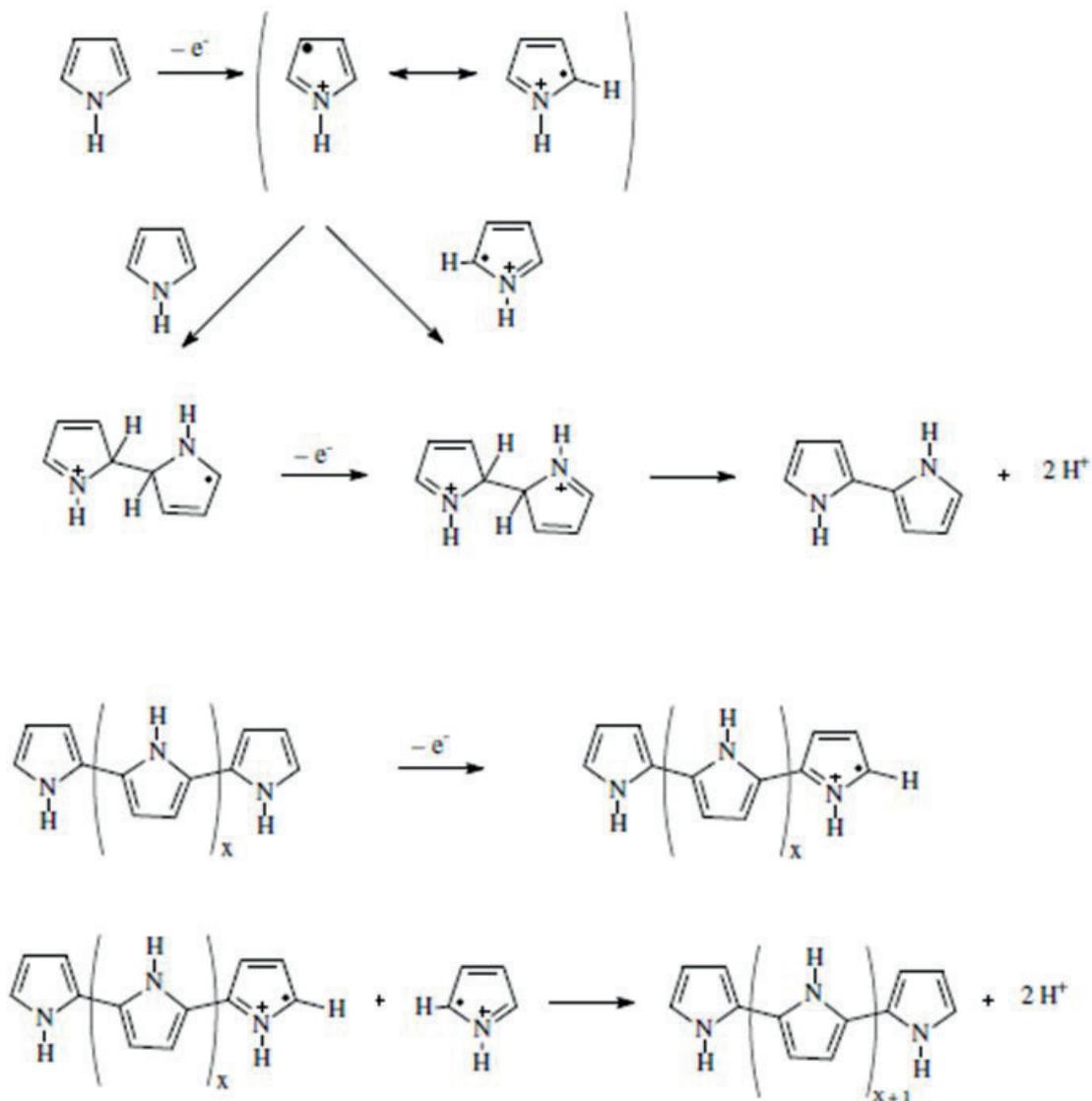
O uso do PPy tem sido uma alternativa ao uso de silício, permitindo a fabricação de eletrodos flexíveis, sendo investigado para uso em células solares, telas sensíveis ao toque, diodos emissores de luz, entre outros (NEKARI et al, 2014).

O filme polimérico pode ser sintetizado química ou eletroquimicamente, utilizando-se meio aquoso ou orgânico.

A polimerização química é vantajosa para a preparação de grandes quantidades do polímero, através da oxidação direta do monômero (pirrol) por um oxidante químico apropriado levando à formação de um cátion radical. Os oxidantes ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), que iniciam a polimerização via oxidação dos monômeros (ARSLAN et al., 2007).

Os métodos eletroquímicos têm a vantagem de sintetizar o polímero em sua forma condutora, dopada e diretamente sobre substrato metálico, controlando-se duas propriedades como espessura e condutividade, através do controle de parâmetros como densidade de corrente, pH, natureza e concentração do eletrólito.

A Figura 3 apresenta o mecanismo de formação do filme de PPy via eletroquímica.



**Figura 3:** Formação eletroquímica dos filmes de PPy

O filme de PPy em sua forma condutora permite a eletrodeposição de outros revestimentos em sua superfície, apresentando alta estabilidade e facilidade de síntese (WOLFART et al., 2016).

As propriedades intrínsecas do polipirrol são altamente dependentes das condições de eletropolimerização. Portanto, a compreensão das diferentes etapas, isto é, o mecanismo envolvido na eletrodeposição do polímero, é de particular importância (RAJESH et al., 2016). Com esse conhecimento, um melhor controle das propriedades pode ser previsto, dando assim aos filmes de polipirrol melhores propriedades químicas e físicas.

### 1.3 Fatores Relevantes na Eletropolimerização do PPy

A eletropolimerização de filmes de PPy aderentes e homogêneos em soluções aquosas não é viável, se os substratos dissolverem simultaneamente com o processo de eletropolimerização. Desta forma, é necessário o controle das condições de síntese.

Um fator importante que afeta as características físicas e morfológicas da PPy

é a natureza e concentração do eletrólito. O eletrólito pode participar como dopante e incorporar no filme polimérico. Os ânions do eletrólito são fundamentais para compensar as cargas no polímero e a estrutura e concentração destas espécies afetam a condutividade, estabilidade e a morfologia dos filmes do PPy (MOHAMMAD, 1999).

As propriedades de carga / descarga do filme, a estrutura do polímero e o processo de eletropolimerização dependem do tamanho do ânion presente no eletrólito e sua carga. Não é recomendado o uso de eletrólitos nucleofílicos, pois podem atacar os cátions radicais e inibindo que a reação de polimerização ocorra. A natureza do eletrólito é uma ferramenta importante quando se deseja dar ao polímero alguma propriedade especial. Neste sentido, a concentração do eletrólito é uma variável fundamental, uma vez que ao se aumentar ou diminuir, afeta-se o grau de dopagem e a condutividade do polímero (KULANDAIVALU et al., 2016).

Outro parâmetro que tem muita influência na polimerização do pirrol é a natureza do solvente escolhido. Para produzir eficientemente um filme de PPy, o solvente deve apresentar alta condutividade iônica, o que minimiza as repulsões eletrostáticas durante os estágios de acoplamento. É também esperado que a nucleofilicidade do solvente seja baixa, que solubilize eficazmente o monômero e que não sofra decomposição nos potenciais onde a polimerização ocorre (WÓJCIK; GRZESZCZUK, 2015).

Em relação ao pH da solução, embora o potencial de oxidação do pirrol seja praticamente independente deste fator, ele influencia tanto a reatividade quanto na estabilidade dos filmes de PPy. A eletrossíntese é favorecida em meios com pH mais baixo. No entanto, um valor de pH muito baixo é responsável por uma baixa condutividade, porque o ácido catalisa a formação de trímeros não conjugados, que podem reagir para formar um PPy parcialmente conjugado, incorporar na matriz do polímero ou mesmo difundir na solução (ZHONG et al., 2015)

Estudos também relatam que filmes de PPy eletrossintetizados em soluções ácidas perdem a atividade eletroquímica, quando ciclados em meio alcalino como consequência de uma perda irreversível da conjugação (TKACH et al., 2016).

#### **1.4 Proteção de Alumínio Contra Corrosão por Filmes de PPy**

Uma das aplicações do polipirrol consiste no seu uso na proteção de metais oxidáveis, como superfícies de alumínio, contra corrosão.

Uma das vantagens do uso do PPy como revestimento protetor em relação a outros polímeros condutores, como a polianilina (PAni), é o pH requerido durante a eletrodeposição. Vale ressaltar que, ao contrário da PAni que é geralmente sintetizada em meio com elevada acidez, o PPy também pode ser obtido em condições mais brandas. Por essa razão, durante a sua eletropolimerização, o meio não corrói a superfície do alumínio, o que permite a formação de filmes mais aderentes e homogêneos sobre o metal.

Apesar disso, sabe-se que a morfologia, aderência e porosidade dos filmes

de PPy dependem fortemente do eletrólito e das condições empregadas durante a eletropolimerização. Dessa forma, estudos utilizando novos eletrólitos e condições de síntese para produzir filmes de PPy mais compactos, aderentes, homogêneos e pouco porosos é de interesse tecnológico.

Estudos mostraram que a natureza do dopante influencia as propriedades anticorrosivas dos filmes de PPy sobre a liga de Al 2024.

O PPy foi eletrodepositado em meio aquoso contendo ácido canforsulfônico (CSA), ácido *p*-toluenossulfônico (TSA), ácido fenilfosfônico (PPA), ácido oxálico e nitrato de cério. Os resultados mostraram que os revestimentos produzidos em solução aquosa de nitrato de cério protegeram mais eficientemente a superfície metálica em comparação com os demais filmes (BALASKAS, 2011).

A influência do dopante na proteção da liga de alumínio 2024 também foi investigada, utilizando-se molibdato, fosfato e vanadato. A eficiência na proteção a corrosão dos revestimentos de PPy melhoraram na seguinte ordem: vanadato > molibdato > fosfato. Esse efeito foi atribuído à redução da dissolução anódica proporcionado pelos dopantes (YAN, 2013).

Pesquisas realizadas em nosso laboratório mostraram o desempenho anticorrosivo de filmes de PPy eletrodepositados em meio aquoso de ácido fosfórico sobre a liga de Al 2024 depende do potencial aplicado. Foi observado que potenciais elevadas influenciam diretamente a rugosidade dos filmes, diminuindo o desempenho anticorrosivo dos revestimentos mais porosos (LIU, 2014).

A eletrodeposição de filmes de PPy em meio contendo surfactante também foi estudado em nosso laboratório. Os resultados também indicaram que os filmes depositados em ácido dodecil benzeno sulfônico foram aderentes, homogêneos e capazes de proteger a liga de alumínio 2024 contra corrosão (LIU, 2018).

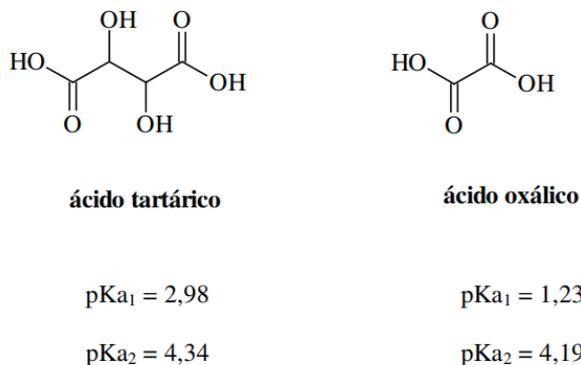
Estudos também apontam que se o PPy estiver em seu estado reduzido, ele se comporta como um isolante e opera como uma barreira física com capacidade de adesão ao substrato (NAUTIYAL et al, 2018). Entretanto, o mecanismo de proteção do metal pelo PPy continua sendo estudado, mas admite-se que não só atuam como uma barreira física, mas também podem estabilizar o potencial do metal na região passiva ou retardar a dissolução do metal, ou seja, atuam como um inibidor de corrosão (YAHAYA et al., 2018).

O PPy pode oxidar metais como Fe e Al. Assim, se o polímero e o metal estiverem em bom contato elétrico, dependendo da preparação da superfície do metal e do método de eletropolimerização, o acoplamento galvânico é favorecido termodinamicamente. Este tipo de mecanismo de proteção anódica é baseado no pressuposto de que o PPy em seu estado oxidado pode atuar como oxidante melhorando as propriedades do filme de óxido passivo na interface óxido / metal ou até mesmo mantendo o metal passivo quando o filme for danificado (MARY et al., 2015).

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados no presente trabalho foram: pirrol (Sigma), ácido oxálico (Fisher), ácido tartárico (Reagen) e cloreto de sódio (Merck).

A Figura 4 apresenta as fórmulas estruturas dos ácidos carboxílicos utilizados como eletrólitos.



**Figura 4:** Fórmulas estruturas dos ácidos utilizados como eletrólitos

Para os ensaios eletroquímicos, utilizou-se um Potenciostato/ Galvanostato modelo MQPG-01 da Microquímica, conectado e controlado por um microcomputador. Os ensaios foram realizados em uma célula eletrolítica contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho (alumínio 2024 embutido em teflon e com área exposta de 0,53 cm<sup>2</sup>); eletrodo de referência (Ag/AgCl); e eletrodo auxiliar (bastão de platina).

Antes de cada ensaio, a superfície da liga 2024 foi desbastada com lixas d'água de granulometria 220, 400, 600 e 1200 mesh, respectivamente. Na sequência, o eletrodo de aço foi enxaguado com água destilada.

A eletrodeposição do PPy foi realizada por cronopotenciometria, utilizando-se como meio eletrolítico, solução aquosa contendo 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de pirrol e 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de ácido orgânico (ácido oxálico ou tartárico). Os filmes foram eletrodepositados sobre a liga de alumínio, aplicando-se 5,0 mA.cm<sup>-2</sup> durante 30 minutos a 25°C.

As espessuras dos filmes de PPy foram medidas através de um Perfilômetro, modelo Alpha Step 500.

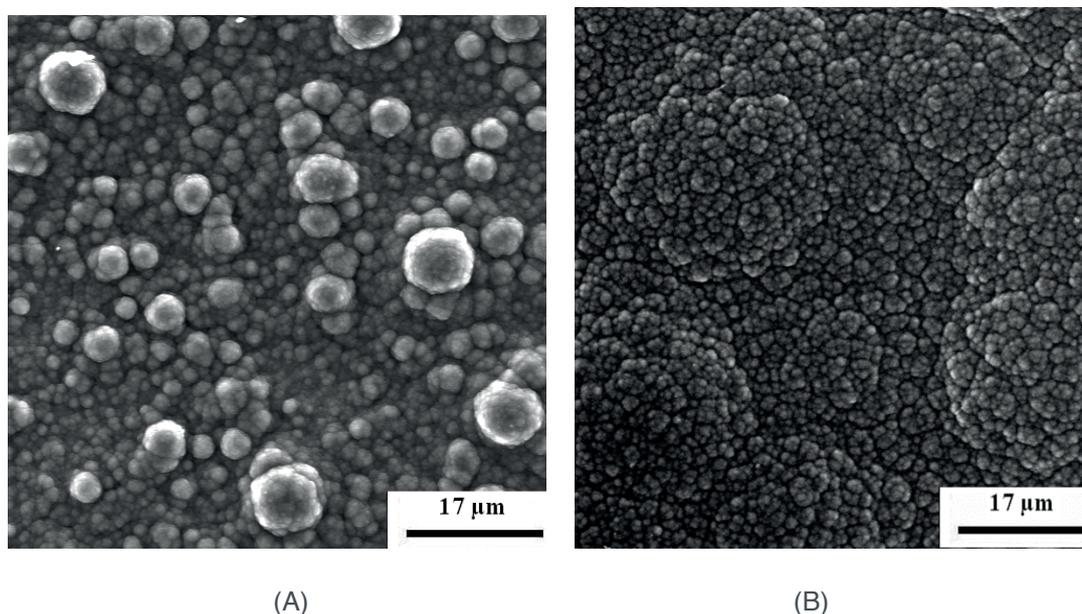
A morfologia do filme foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando-se um equipamento modelo Jeol JXA 840A. As Micrografias foram obtidas utilizando-se um feixe de elétrons de 15 keV.

A proteção contra corrosão foi investigada por meio de curvas de polarização potenciodinâmica variando o potencial de -1,0 V a +1,0 V vs Ag/AgCl a 2,0 mV.s<sup>-1</sup>, em solução aquosa de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> com pH 6,4.

A rugosidade dos filmes foi determinada por um rugosímetro, modelo TR100 *Surface Roughness Tester*.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi observado a formação de um filme de PPy aderente e homogêneo sobre a liga de alumínio. A Figura 5 apresenta as micrografias dos filmes de PPy depositados sobre a liga metálica.



**Figure 5.** MEV da liga de alumínio 2024 recoberta por: (A) Ácido Oxálico e (B) Ácido Tartárico

As espessuras ( $E$ ) dos filmes de PPy foram medidas por um perfilômetro e estão apresentadas na Tabela 1. As espessuras também foram calculadas pela Equação 5 (OCON, 2005).

$$E = \frac{Q M}{2 F \rho} \quad \text{Equação 5}$$

onde  $Q$  é a carga envolvida na eletrodeposição,  $F$  é a constante de Farady,  $M$  é a massa molar do pirrol e  $\rho$  é a massa específica do pirrol iguais a  $67 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $1500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectivamente, considerando que a eficiência do processo é de 100%.

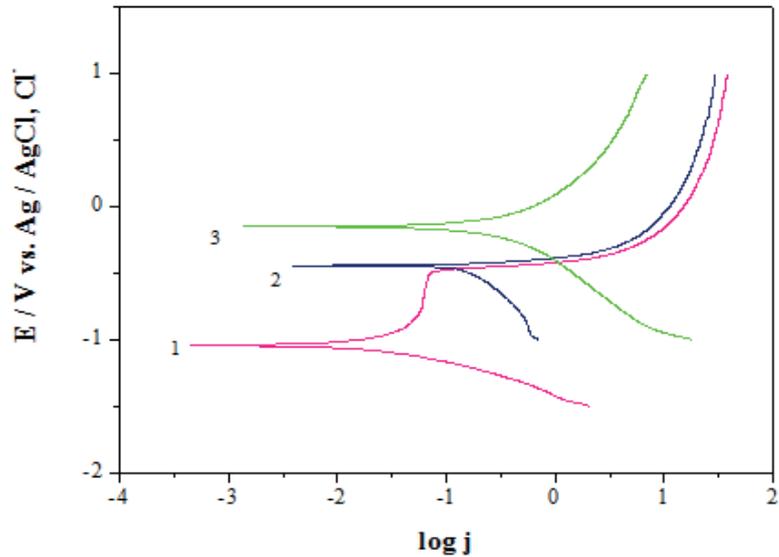
Eletrólito utilizado	Espessura medida	Espessura calculada
Ácido tartárico	18,8 $\mu\text{m}$	16,3 $\mu\text{m}$
Ácido oxálico	25,8 $\mu\text{m}$	16,3 $\mu\text{m}$

**Tabela 1:** Espessuras dos filmes de Polipirrol

Pode ser observado que os valores de espessuras dos filmes, medidos por perfilometria diferem daqueles calculados pela Equação 5. Este resultado indica que a eficiência do processo não foi de 100%, devido a ocorrência de reações paralelas simultaneamente com o crescimento do PPy (LIU, 2006).

Para avaliar a eficiência dos filmes de PPy para proteger o metal contra corrosão foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica, em meio aquoso contendo

NaCl. As curvas de Tafel estão apresentados na Figura 6.



**Figura 5.** Ensaio de polarização potenciodinâmica das superfícies de alumínio: (1) apenas polida; recobertas por filmes de PPy eletrodepositados em (2) ácido oxálico e (3) ácido tartárico

Pode ser observado que o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) foi deslocado para a direção mais positiva quando a liga de alumínio foi recoberta com os filmes poliméricos, indicando a proteção anódica (SHABANI, 2009). Além disso, o maior deslocamento do  $E_{\text{corr}}$  ocorreu quando a eletrodeposição do filme foi realizada em ácido tartárico, indicando maior eficiência deste filme polimérico.

Além disso, observa-se o potencial de pite ( $E_{\text{pite}} = -0,48 \text{ V}$ ) para o alumínio sem recobrimento (curva 1). Entretanto, para as superfícies metálicas recobertas com PPy não foram observados os potenciais de pites.

Na Figura 5 também pode ser notado que as correntes anódicas associadas com a corrosão do metal, são menores para as superfícies de alumínio recobertas com o filme polimérico.

A Tabela 2 apresenta os dados eletroquímicos obtidos nas curvas de Tafel apresentadas na Figura 5.

Aluminum 2024-T3	$E_{\text{corr}}$ (V)	$j$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) a 0,5 V
1	-1,08	17,75
2	-0,59	12,89
3	-0,12	3,16

**Tabela 2.** Dados eletroquímicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica

Considerando-se um determinado valor de potencial nas curvas de polarização da Figura 5 (por exemplo 0,5 V), pode ser inferido que as correntes anódicas foram menores para o alumínio recoberto com PPy depositado em meio de ácido tartárico,

evidenciando o melhor desempenho deste filme para proteção do metal contra corrosão.

Estudos prévios desenvolvidos pelo nosso laboratório também apontaram que o eletrólito desempenhou papel chave nas propriedades dos filmes de PPy eletrodepositados sobre o alumínio 99,9%. Os ensaios de polarização potenciodinâmica também mostraram que o ácido tartárico apresentou o melhor desempenho para proteção contra corrosão do metal. Essa maior performance foi atribuída ao processo de overoxidação dos filmes depositados em ácidos oxálico e cítrico, que resultou na formação de poros e defeitos nos filmes de PPy (LIU, 2007).

A rugosidade dos filmes de PPy foi analisada e observou-se que a utilização do ácido tartárico como eletrólito produz um filme menos rugoso, o que pode estar associado com a sua melhor *performance* para proteger a liga de alumínio contra corrosão. A Tabela 3 apresenta os valores de rugosidade média quadrática para as superfícies de alumínio 2024 recobertas com os filmes de PPy.

Eletrólito utilizado na deposição do PPy	Rugosidade
ácido tartárico	102,8 $\mu\text{m}$
ácido oxálico	176,3 $\mu\text{m}$

**Tabela 3:** Valores de rugosidades dos filmes de PPy em diferentes eletrólitos

## 4 | CONCLUSÃO

No presente trabalho foram apresentados os resultados para a eletrodeposição dos filmes de PPy, utilizando-se diferentes eletrólitos (ácidos tartárico e oxálico). Foi observado que a espessura, a rugosidade e a morfologia dos filmes poliméricos dependem da natureza do eletrólito utilizado. Filmes mais homogêneos e menos rugosos foram obtidos quando o ácido tartárico foi utilizado.

Os ensaios de corrosão também mostraram que os filmes de PPy eletrodepositados em meio contendo ácido tartárico foram mais eficientes para proteger a liga de alumínio contra corrosão. Foi observado que o potencial de corrosão da liga recoberta por esse filme foi deslocado para a direção mais nobre (+0,96 V em relação ao alumínio sem PPy).

## REFERÊNCIAS

ARSLAN, A.; TURKARSLAN, O.; TANYELI, C.; TOPPARE, L. Electrochromic properties of a soluble conducting polymer: Poly(1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1Hpyrrole). *Materials Chemistry and Physics*, v. 104, p. 410-416, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO – ABAL. Fundamentos e Aplicações do Alumínio. São Paulo: ABAL, 2007.

- BALASKAS, A.C. et al. Influence of the doping agent on the corrosion protection properties of polypyrrole grown on aluminum alloy 2024-T3. *Progress in Organic Coatings*, v. 71, p. 181–187, 2011.
- CHEN, H.C. et al. Polypyrrole electrode with a greater electroactive surface electrochemically polymerized in plasmon-activated water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 82, p. 252-260, 2018.
- CHEN, Y.; LIU, C.; ZHOU, J.; WANG, X. Multiaxial fatigue behaviors of 2024-T4 aluminum alloy under different corrosion conditions. *International Journal of Fatigue*, v. 98, p. 269-278, 2017.
- FERREIRA, A.D.Q. O impacto do cromo nos sistemas biológicos. *Química Nova*, v. 25, p. 572-578, 2002.
- HASSANNEJAD, H.; MOGHADDASI, M.; SAEBNOORI, E.; BABOUKANI, A. R. Microstructure, deposition mechanism and corrosion behavior of nanostructured cerium oxide conversion coating modified with chitosan on AA2024 aluminum alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 725, p. 968-975, 2017.
- HUANG, I.W.; HURLEY, B.; YANG, F.; BUCHHEIT, R. Dependence on Temperature, pH, and Cl<sup>-</sup> in the Uniform Corrosion of Aluminum Alloys 2024-T3, 6061-T6, and 7075-T6. *Electrochimica Acta*, v. 199, p. 242-253, 2016.
- JORDÃO, C.P.; SILVA, A.C.; PEREIRA, J.L. Contaminação por cromo de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais. *Química Nova*, v. 22-27, p.47, 1999.
- KLOET, J.V. et al. The role of chromate in filiform corrosion inhibition. *Electrochimica Acta*, v. 48, p.1211-1222, 2003.
- KULANDAIVALU, S.; ZAINAL, Z.; SULAIMAN, Y. Influence of monomer concentration on the morphologies and electrochemical properties of PEDOT, PANI, and PPy Prepared from aqueous solution. *International Journal of Polymer Science*, v. 2016, p. 1-12, 2016.
- LIU, A. S. Comportamento de superfícies de alumínio recobertas com filmes de polipirrol. 2006. Tese (Doutorado em Ciências - Física e Química dos Materiais Aeroespaciais). Instituto Tecnológico de Aeronáutico (ITA), São José dos Campos, São Paulo, 2006.
- LIU, A. S.; OLIVEIRA, M. A. S. Corrosion control of aluminum surface by polypyrrole films: influence of electrolyte. *Materials Research*, v. 10, p. 205-209, 2007.
- LIU, A.S.; XAVIER, T.H.A.; CINTRA, E.P.; CHO, L.Y. Electrodeposition of polypyrrole films on 2024 aluminum alloy in phosphoric acid solution. *Materials Science Forum*, v. 775-776, p. 225-229, 2014.
- LIU, A.S.; BEZERRA, K.M.; CHO, L.Y. Electrodeposition of polypyrrole on aluminum alloy 2024-t3 from dodecylbenzenesulfonic acid medium. *International Journal of Recent Scientific Research*, v.8, n. 10, p.16876-16881, 2017.
- MARY, A. C. C.; RAJENDRAN, S; RATHISH, R. J., KRISHNAVENI, A.. Corrosion Inhibition by oxyanions. *Int. J. Nano Corr. Sci, and Eng.*, v. 2, n. 3, p. 46-59, 2015.
- MOHAMMAD F. Comparative studies on diffusion behavior of electrochemically prepared polythiophene and polypyrrole: effect of ionic size of dopant. *Synthetic Metals*. v. 99, n. 2, p.149-154, 1999.
- NAUTIYAL, A.; QIAO, M.; COOK, J. E.; ZHANG, X.; HUANG, T. High performance polypyrrole coating for corrosion protection and biocidal applications. *Applied Surface Science*, v. 427, p. 922-930, 2018.

OCON P.; CRISTOBAL A.B.; HERRASTI, P.; FATAS, E. Corrosion performance of conducting polymer coating applied on mild steel. *Corrosion Science* v.47, n.3, p.649-662, 2005.

RAJESH, M. et al. Supercapacitive studies on electropolymerized natural organic phosphate doped polypyrrole thin films. *Electrochimica Acta*, v. 220, p. 373-383, 2016.

SHABANI, N. M.; GHOREISHI, S.M.; BEHPOUR, M. Electropolymerized polyaniline coatings on aluminum alloy 3004 and their corrosion protection performance. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 6989–6995, 2009.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of aluminum. *Corrosion Science*, v. 41, p. 1743-1767, 1999.

TKACH, V. V.; OJANI, R.; NECHYPORUK, V. V.; YAGODYNETS, P. I.; ROCHA, A. M. Cathodic and anodic potentiostatic polypyrrole electrodeposition in strongly acid media. Theoretical and experimental comparison. *Bulgarian chemical communications*, v. 48, n. 1, p. 126-133, 2016.

VAN, V. T. H. et al. Synthesis of Silica/Polypyrrole Nanocomposites and Application in Corrosion Protection of Carbon Steel. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 18, n. 6, p. 4189-4195, 2018.

VARGEL, C.; JACQUES, M.; SCHMIDT, M. P. Corrosion of Aluminium. 626 p. 2004.

WANG, Z.; CHEN, P.; LI, H.; FANG, B.; SONG, R.; ZHENG, Z. The intergranular corrosion susceptibility of 2024 Al alloy during re-ageing after solution treating and cold-rolling. *Corrosion Science*, v. 114, p. 156-168, 2017.

WÓJCIK, K.; GRZESZCZUK, M. Surface morphology of thin polypyrrole films electrodeposited along aqueous electrolyte–organic liquid interface. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 19, n. 5, p. 1293-1300, 2015.

WOLFART, F.; DUBAL, D.; VIDOTTI, M.; HOLZE, R.; GÓMEZ, P. Electrochemical supercapacitive properties of polypyrrole thin films: influence of the electropolymerization methods. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 20, n. 4, p. 901-910, 2016.

YAHAYA, S. M. et al Protective Behavior of Poly (m-aminophenol) and Polypyrrole Coatings on Mild Steel. In: IOP Conference Series: *Materials Science and Engineering*. IOP Publishing. p. 12-79. 2018.

YAN, M.; VETTER, C.A.; GELLING, V. J. Corrosion inhibition performance of polypyrrole Al flake composite coatings for Al alloys. *Corrosion Science*, v. 70, p. 37–45, 2013.

ZHONG, M.; TENG, W.; PANG, L.; KAN, X. Pyrrole–phenylboronic acid: A novel monomer for dopamine recognition and detection based on imprinted electrochemical sensor. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 64, p. 212-218, 2015.

## UMA REVISÃO SOBRE A TECNOLOGIA DE PROCESSAMENTO DE LIGAS METÁLICAS NO ESTADO SEMISSÓLIDO

**Luis Vanderlei Torres**

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia de São Paulo

**Bragança Paulista - SP**

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade  
de Engenharia Mecânica Campinas - SP

**RESUMO:** O processamento de ligas metálicas no estado semissólido trata-se de uma tecnologia recente e que oferece diversas vantagens em relação aos processos convencionais de produção. O interesse por esta tecnologia tem gerado vários grupos de pesquisas, afim de, explorar o potencial deste processo, sendo a indústria automotiva a principal patrocinadora. Este trabalho apresenta uma revisão sobre a tecnologia aplicada ao processamento de ligas metálicas semissólidas, abordando os mecanismos que levam às alterações microestruturais durante seu processamento, ou seja, a obtenção de uma estrutura globular como também os principais processos desenvolvidos para o processamento da matéria-prima semissólida.

**PALAVRAS-CHAVE:** ligas metálicas, material semissólido, estrutura globular.

**ABSTRACT:** The metal alloys processing in the semisolid state is a recent technology and offers several advantages over conventional production

processes. The interest in this technology has generated several research groups in order to explore the potential of this process, with the automotive industry being the main sponsor. This work presents a review on the technology applied to the semisolid metal alloys processing, addressing the mechanisms that lead to the microstructural changes during its processing, that is, the obtaining of a globular structure as well as the main processes developed to the semisolid raw material processing.

**KEYWORDS:** metal alloys, semisolid material, globular structure.

### 1 | INTRODUÇÃO

A utilização maciça das ligas de alumínio na indústria automotiva ocorreu devido à redução de peso dos componentes, por meio da substituição do ferro fundido e do aço por ligas mais leves (CHIARMETTA, 1996). Todos os anos milhares de componentes são produzidos, como por exemplo, fundidos de alumínio em pistões, cabeçotes de motor, chassis, entre outros (MILLER *et al.*, 2000).

Dentre as matérias-primas empregadas no processamento de materiais no estado semissólido, as ligas de alumínio (A356 e A357) são as mais utilizadas ocupando 95% de

todas as aplicações; no ano 2000 foram processadas cerca de 2.100ton da liga A356 e 11.200ton da liga A357 enquanto que outras ligas representavam apenas 700ton (CHIARMETTA, 2000), no ano de 2008 houve um aumento significativo da produção, com 6.200ton da liga A356 e 25.600ton da liga A357 (NADCA, 2008). A utilização dessas ligas deve-se principalmente a características como excelente fundibilidade, baixa densidade (aproximadamente um terço da densidade do aço) o que somado à sua elevada resistência mecânica torna-as bastante útil para a indústria (ABAL, 2019).

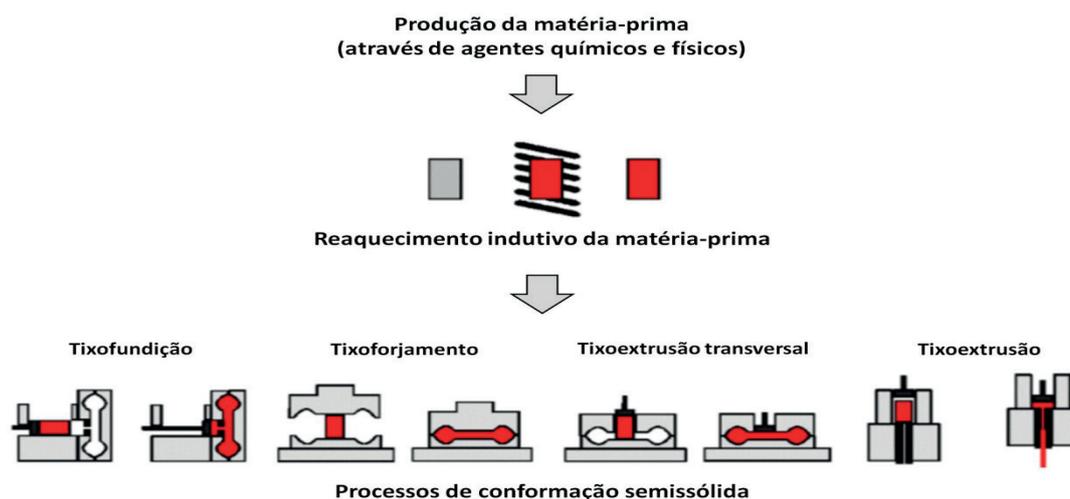
O primeiro pesquisador a observar o comportamento semissólido das ligas metálicas foi Spencer, em 1972 no Massachusetts Institute of Technology (MIT), quando desenvolvia sua tese de doutorado, relacionado com a formação e desenvolvimento de trincas por contração durante a solidificação da liga Sn-15wt%Pb sob ação de forças cisalhantes; o efeito das forças cisalhantes sobre a liga em solidificação faz sua natural formação dendrítica romper-se, com isso as partículas sólidas remanescentes deste processo de rompimento ficam suspensas no líquido em movimento. Mantendo a temperatura da liga num valor intermediário entre as temperaturas *solidus* e *liquidus*, estas partículas sólidas suspensas no líquido e que sobrevivem tendem a assumir uma geometria aproximadamente globular, por efeito da necessidade da redução da tensão superficial do glóbulo cristalino (SPENCER *et al.*, 1972; TORRES, 2013). Essa morfologia globular da liga em solidificação sob ação de forças cisalhantes possui características especiais de escoamento capazes de reduzir sensivelmente sua viscosidade, possibilitando grandes deformações no material semissólido (JOLY *et al.*, 1976). O professor Merton Flemings organizou então o primeiro grupo de pesquisa específico para investigar as ligas metálicas no estado semissólido, primeiramente utilizando as ligas chumbo-estanho e mais tarde as ligas de alumínio (FELTRIN, 2004).

O interesse por esta tecnologia originou um grande número de grupos de pesquisas iniciando uma intensa produção de artigos a fim de caracterizar as ligas metálicas semissólidas, localizados principalmente nos EUA, Europa e Japão; nos EUA as universidades de Connecticut e Illinois, na Inglaterra as universidades de Leeds, Sheffield e Sussex, na Holanda a universidade de Delft, na França a universidade de Grenoble, na China a universidade de Pequim, no Brasil as universidades Unicamp, UFSCar e UFRGS. Os principais centros de pesquisa se localizavam na Alemanha - AACHEN (Casting Institute), no Japão - AIST (Agency of Industry Science and Technology), no Canadá - IMRI (Industry Materials Research Institute), na Inglaterra - Fulmer Institute, entre outros. Como consequência, muitas empresas iniciaram a produção em nível industrial de ligas metálicas no estado semissólido, a saber: Rheocast Corporation, Alumax, Amax, Westinghouse Electric Co., Suzuki Motor Co., Sumitomo Metals, Pratt, Alcan, British Steel, entre outras (PAES, 2000). No Brasil, várias universidades abordam este tema, porém a Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) através da Faculdade de Engenharia Mecânica se destaca realizando inúmeros trabalhos através do grupo de pesquisa “Reofundição e Tixoconformação” liderado pelos professores Dra. Maria Helena Robert e Dr. Eugênio José Zoqui.

Portanto, este trabalho visa contribuir com o desenvolvimento da tecnologia semissólida, relatando os mecanismos que levam às alterações microestruturais durante seu processamento, como também abordar alguns dos processos desenvolvidos para o processamento da matéria-prima semissólida.

## 2 | CONCEITOS INICIAIS: TECNOLOGIA SEMISSÓLIDA

Os termos reofundição e tixoconformação são as designações simplificadas da tecnologia aplicada à obtenção de componentes a partir da conformação de ligas metálicas no estado semissólido. No processo de reofundição o controle da temperatura é realizado na transição do estado líquido para o estado sólido e no processo tixoconformação o controle é realizado na transição do estado sólido para o estado líquido (FLEMINGS, 1991; ATKINSON, 2005). Os resultados obtidos pelos inúmeros trabalhos realizados levaram ao desenvolvimento de vários processos para a produção de ligas metálicas no estado semissólido, assim, inúmeros métodos de produção foram desenvolvidos, substituindo em parte a fundição convencional, sendo derivados dos processos convencionais de conformação termomecânica; os processos empregados para a conformação de materiais no estado semissólido utilizam frações líquidas distintas, a saber: tixofundição (alta fração líquida entre 50 a 90%), tixoforjamento (frações líquidas entre 30 a 50%) e tixoextrusão (baixa fração líquida entre 10 a 50%), conforme apresentados na Figura 1.

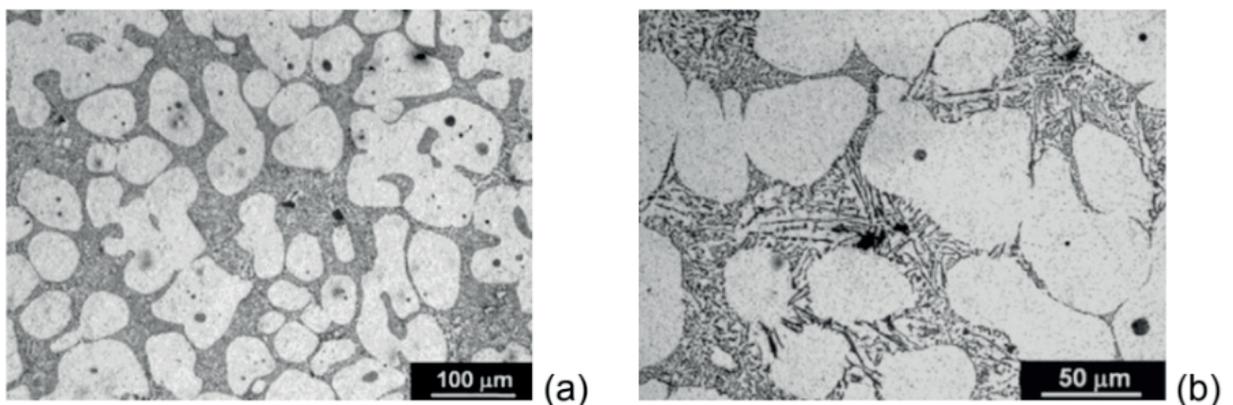


**Figura 1** - Processos empregados para a conformação de ligas metálicas no estado semissólido (Adaptado de FELTRIN, 2004).

Existem várias vantagens na utilização do processamento de ligas metálicas no estado semissólido em comparação com os processos convencionais, a saber: maior

eficiência energética; maior produtividade; menor retenção de ar e menor possibilidade do surgimento de porosidades; maior vida útil dos moldes; microestruturas finas e homogêneas com propriedades melhoradas; e produção de peças na condição *near-net-shape*, ou seja, a peça é conformada praticamente no formato final do produto, com o mínimo de etapas em seu processamento. No entanto, como qualquer outro processo de manufatura, o processamento de ligas metálicas no estado semissólido também apresenta algumas desvantagens, a saber: alto custo da matéria-prima em vista de poucos fornecedores; necessidade do controle da temperatura, já que a fração líquida e a viscosidade no estado semissólido são fortemente dependentes da temperatura; e segregação de líquido devido ao aquecimento não uniforme pode resultar em uma composição não uniforme no componente (ATKINSON, 2005).

A estrutura morfológica de um material metálico semissólido consiste em uma fase primária composta de materiais esferoidais e uma fase secundária de matriz líquida a uma determinada temperatura da zona pastosa e quando solidificados, a fase sólida apresenta-se na forma globular e as fases secundárias com morfologia dendrítica (KAPRANOS *et al.*, 2000), conforme apresentado na Figura 2. A estrutura semissólida ideal será a que apresentar os menores tamanhos de grãos, mais homogêneos e mais globulares (FELTRIN, 2004).



**Figura 2** - Microestrutura da liga A356 reaquecida à temperatura de 580 °C: (a) estrutura globular e (b) visualização das fases secundárias com morfologia dendrítica (CAMPOS *et al.*, 2013).

A principal característica das ligas metálicas no estado semissólido e que chamou a atenção dos pesquisadores está relacionada ao seu comportamento reológico, ou seja, a estrutura globular sólida imersa em líquido apresenta deformação por escoamento viscoso não-newtoniano do tipo visco-inelástico. Fluidos não-newtonianos apresentam um comportamento no escoamento onde a relação tensão aplicada e a consequente deformação não é linear, como ocorre com os fluidos newtonianos, onde a viscosidade é constante para qualquer tensão e é dada pela relação tensão de cisalhamento entre camadas e o gradiente de velocidade entre as camadas do fluido. Para fluidos não-newtonianos, o parâmetro comumente utilizado para definir seu comportamento é a viscosidade aparente (relação entre a tensão de cisalhamento aplicada entre as

camadas do fluido em função do gradiente de velocidade entre camadas, porém para uma condição específica de cisalhamento) (SPENCER *et al.*, 1972; PAES, 2000), assim, têm-se a necessidade de se analisar parâmetros metalúrgicos e de processamento, pois estes influenciam de forma direta na viscosidade.

Parâmetros metalúrgicos:

- a) Fração sólida: um dos parâmetros mais importantes que afetam a viscosidade de uma pasta semissólida é a porcentagem de fração sólida da fase primária (no caso das ligas de alumínio, o Al- $\alpha$ ), sendo determinada pela faixa de temperatura de trabalho determinada pela composição química da liga e delimitada pelo ponto de composição no diagrama de fase;
- b) Morfologia da fase primária: estudos mostram que, para uma mesma fração sólida, pastas com estruturas dendríticas possuem maior viscosidade que aquelas com estrutura globular;
- c) Distribuição e tamanho de grão: microestruturas refinadas e distribuídas homogeneamente movem-se mais livremente umas sobre as outras com menos colisões, melhorando o fluxo da pasta, acarretando num valor de viscosidade menor;
- d) Composição química da liga: quanto maior a porcentagem de elementos de liga, menor será a porcentagem de Al- $\alpha$  presente, implicando numa quantidade menor de partículas da fase primária em suspensão na matriz líquida (LASHKARI *et al.*, 2007; PRONI, 2014).

Parâmetros de processamento:

- a) Temperatura: a escolha da temperatura de processamento implica na fração sólida efetiva, ou seja, quanto maior a temperatura escolhida, menor a porcentagem de fração sólida, conseqüentemente uma menor viscosidade apresentada pela pasta;
- b) Força aplicada: a força aplicada sobre a pasta e o tempo gasto nesta operação, acarretará na tensão e taxa de cisalhamento operantes sobre o material; dependendo da intensidade, poderá implicar num fluxo laminar ou turbulento, produzindo correntes convectivas que alterarão a microestrutura da pasta semissólida;
- c) Tempo de espera: variações do tempo no qual o material reaquecido permanece na temperatura escolhida possibilita uma melhor globularização, melhorando o fluxo da pasta, conseqüentemente em uma viscosidade menor (ATKINSON, 2005; LASHKARI *et al.*, 2007; PRONI, 2014).

## 2.1 Mecanismos de Formação de Estruturas Globulares

As matérias-primas empregadas nos processos de reofundição e tixoconformação podem ser obtidas através do processamento durante a solidificação e do

processamento posterior à solidificação, em ambos os casos os processos visam à modificação da morfologia da microestrutura em formação ou já formada de dendrítica para globular. Nestes processos, a globularização apenas parcial já é suficiente, pois, em geral, os processos posteriores implicarão no reaquecimento desta matéria-prima a uma temperatura intermediária entre *solidus* e *liquidus* para viabilizar a conformação, o que implicará na continuidade do fenômeno de globularização da fase primária (FLEMINGS, 1991; ZOQUI, 2001).

Dentre os processos que ocorrem durante a solidificação, existe ainda uma subdivisão entre processos que interferem no crescimento e processos que interferem na nucleação. Os processos que interferem no crescimento são os mecanismos de globularização e o engrossamento, esses mecanismos atuam no líquido em solidificação de maneira a inibir o crescimento dendrítico através de uma grande agitação que gera a ruptura da estrutura já formada e sua globularização por mecanismos de redução de energia superficial (FLEMINGS, 1991).

O mecanismo de globularização ocorre a partir do engrossamento das dendritas em meio líquido. Este fenômeno ocorre a partir de dendritas equiaxiais que estão em crescimento no líquido, resultantes de ramos desprendidos ou mesmo dendritas originais, sendo engrossadas pelos mecanismos de transferência de massa. A Figura 3 apresenta toda a evolução estrutural durante a solidificação sob vigorosa agitação; segundo Flemings (1991), a dendrita se forma de acordo com vários mecanismos, a origem desta dendrita pode ocorrer pela recristalização do material, pela quebra de braço de outras dendritas ou pela refusão de braços dendríticos e estes fragmentos dendríticos continuam a crescer, porém com agitação contínua e o tempo de solidificação, a estrutura dendrítica se transforma em uma estrutura de roseta, durante o seu resfriamento e com resfriamento lento ocorre a transformação da estrutura de roseta para a estrutura globular.



**Figura 3** - Evolução da estrutura durante a solidificação sob vigorosa agitação (FLEMINGS, 1991).

O mecanismo de engrossamento envolve preferencialmente a transferência de massa de superfícies com raio menor de curvatura para outras com raios maiores de curvatura ou de superfícies curvas para superfícies planas. Existem dois mecanismos de engrossamento: *ostwald ripening* e coalescência, esses mecanismos ocorrem quando o material é reaquecido ao estado semissólido. O mecanismo de engrossamento por

*ostwald ripening* consiste na dissolução de ramos menores, incorporação de soluto nos ramos maiores e difusão de soluto no líquido, tendo como resultado uma redução do número de ramos dendríticos e o aumento da distância entre eles (KATTAMIS *et al.*, 1967; KAHLWEIT, 1968). O mecanismo de engrossamento por coalescência consiste na aglomeração de ramos dendríticos secundários, resultando na supressão de superfícies de separação, levando a coalescência de dois ou mais braços em apenas um com maior dimensão (YOUNG, 1992; KIRKWOOD, 1994; GENDA *et al.*, 1987).

Os processos que interferem na nucleação consistem em aumentar a taxa de nucleação inicial, isto é, a quantidade de núcleos em função do tempo e do volume do líquido, restringindo assim seu crescimento e resultando em uma estrutura sólida de grãos finos. Trata-se, portanto, de incentivar uma nucleação extensiva em todo o volume do líquido quando associada à elevada taxa de resfriamento (PAES, 2004). Uma das técnicas tradicionais de controle de tamanho de grãos consiste na adição de agentes nucleantes ao banho fundido. Um agente nucleante é uma substância adicionada intencionalmente ao líquido para agir como um catalisador da nucleação, como, por exemplo, titânio e boro para ligas de alumínio.

## 2.2 Produção da Matéria-Prima Semissólida

Determinadas características microestruturais são necessárias para que uma matéria-prima seja considerada propícia para o processamento semissólido, a saber: uma estrutura não dendrítica, com tamanho de grãos reduzido e com pouca ou nenhuma segunda fase retida no interior dos grãos (ATKINSON, 2005). Para que tais características sejam conseguidas, são utilizadas diferentes rotas de processamento, utilizando agentes químicos e físicos; na sequência serão abordadas algumas destas rotas.

Agentes químicos:

a) Refino de grãos: A nucleação pode ser definida como a formação de uma nova fase a partir de outra, no caso da solidificação, a nucleação envolve a formação de partículas de sólido envolvidas pelo material líquido. Quando esse sólido é formado dentro do próprio líquido sem o auxílio de nenhum tipo de estimulante energético externo, diz-se que a nucleação é homogênea. Normalmente a formação de um núcleo sólido sofre uma ação catalisadora por meio da presença de superfícies de natureza diversas no meio líquido. O agente catalisador da nucleação pode ser tanto partículas sólidas em suspensão no líquido, paredes de molde, ou elementos inseridos propositadamente. Nestas condições, a nucleação tem início exatamente nessas partículas estranhas ao sistema e é denominada nucleação heterogênea (GARCIA, 2001). Os agentes nucleantes utilizados para o refino de grão consistem em uma substância adicionada ao metal líquido, com o intuito de incentivar ou iniciar a formação de sítios de nucleação; agentes nucleantes da família Al-Ti-B são utilizados há mais de 50 anos pela indústria do alumínio (KEARNS *et al.*, 1992).

Agentes físicos:

a) Agitação mecânica: baseia-se na estimulação dos mecanismos de formação da zona equiaxial pela promoção de agitação no líquido. Tais turbulências tendem a produzir um movimento relativo entre as dendritas e o líquido em contato com elas, facilitando os mecanismos de multiplicação cristalina que dependam da presença de correntes convectivas; podendo ser utilizados rotores horizontais ou verticais como pás, rodas dentadas, entre outros (PRONI, 2014);

b) Agitação eletromagnética: promovida no líquido em solidificação pela ação de fortes campos eletromagnéticos. As correntes elétricas induzidas pelo campo promovem uma forte agitação, rompendo a estrutura em formação, estimulando a multiplicação cristalina e sua conseqüente globularização, (VIVÉS, 1992; ZOQUI *et al.*, 2002; TORRES, 2013). Os benefícios de se utilizar a agitação eletromagnética são principalmente por não haver possibilidades de contaminação pelo contato físico entre o agitador e o metal, pelo baixo consumo de energia elétrica, pela facilidade de ajustar a taxa de resfriamento e por permitir a fundição contínua (FELTRIN, 2004);

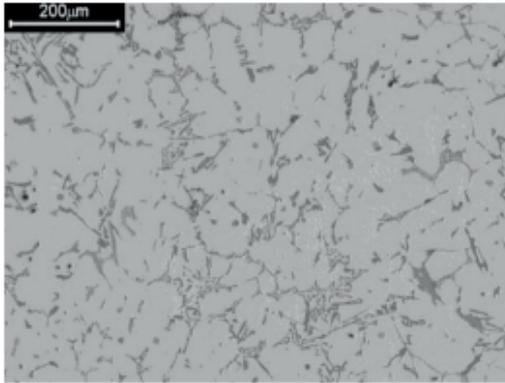
c) Deformação por extrusão em canal angular: A deformação por extrusão em canal angular (ECAP) tem sido usada para impor grandes deformações e produzir refino microestrutural em materiais metálicos. Nesse processo a amostra é pressionada contra uma matriz que possui canais de mesma seção transversal e que se encontram segundo um ângulo  $\Phi$ , normalmente de 90° ou 120°. Essa configuração de canais faz com que o material que passe por eles seja deformado por cisalhamento simples sem que sua seção transversal seja significativamente alterada (SEGAL, 1995). Quando uma matéria-prima dendrítica é deformada, os grãos são encruados e energia de deformação é armazenada. Durante o reaquecimento ao estado semissólido, a energia é liberada durante a recuperação e, posteriormente, com a recristalização. Como a recristalização envolve a nucleação e crescimento de um arranjo totalmente novo de cristais, estes já possuem uma morfologia globular. Os primeiros trabalhos sobre o uso do processo ECAP para produção de matéria-prima semissólida foram de Ashouri (2008), analisando o efeito do processo no tamanho e morfologia das partículas no estado semissólido da liga A356;

d) Refino de grãos por ultrassom: vibrações ultrassônicas em aplicações metalúrgicas podem ser datadas antes de 1878 quando Chernov propôs a idéia original de aprimorar a qualidade de metais fundidos por meio de oscilações elásticas (ESKIN, 1995; 1998; 2001; 2016; BEIL, 2015). O funcionamento do tratamento por ultrassom consiste essencialmente na aplicação de ondas acústicas na faixa de frequências de 17 a 20 kHz ao metal fundido, de modo a provocar cavitações e misturar o metal fundido (ZHANG *et al.*, 2011). Essa propagação de ondas ocasiona o fenômeno conhecido como cavitação, ocorrendo o refinamento de grãos através da quebra dos braços dendríticos e nucleando um novo grão (GABATUHULER, 1992; ESKIN, 1998; ABRAMOV, 1994; ZHANG *et al.*, 2011).

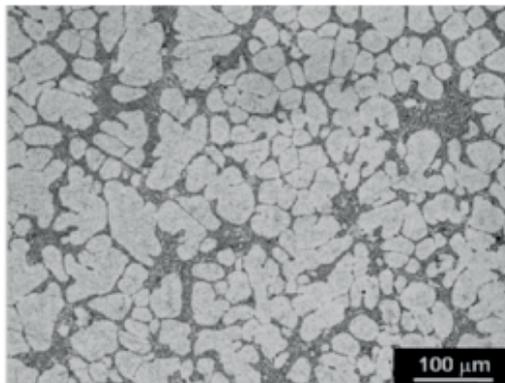
A Figura 4 apresenta as microestruturas obtidas pelas rotas de processamento

discutidas anteriormente, pode-se observar que em todas as rotas, o material reauecido à temperatura semissólida apresenta-se com uma morfologia globular, evidenciando os mecanismos de engrossamento de *ostwald ripening* e coalescência.

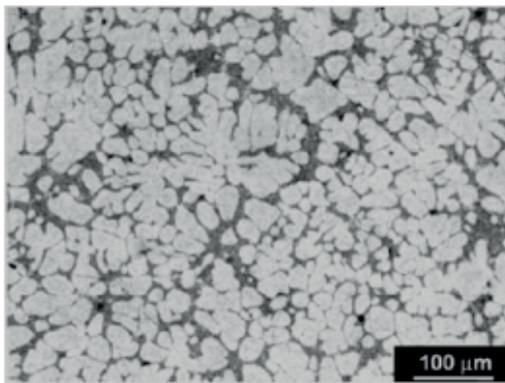
Matéria-prima Processada



(a)

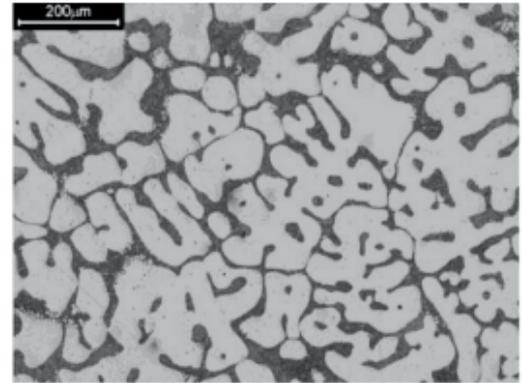


(c)

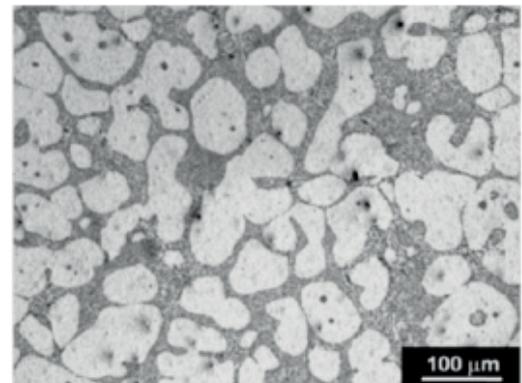


(e)

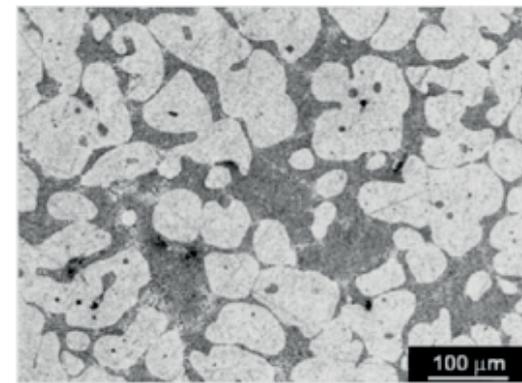
Matéria-prima reauecida



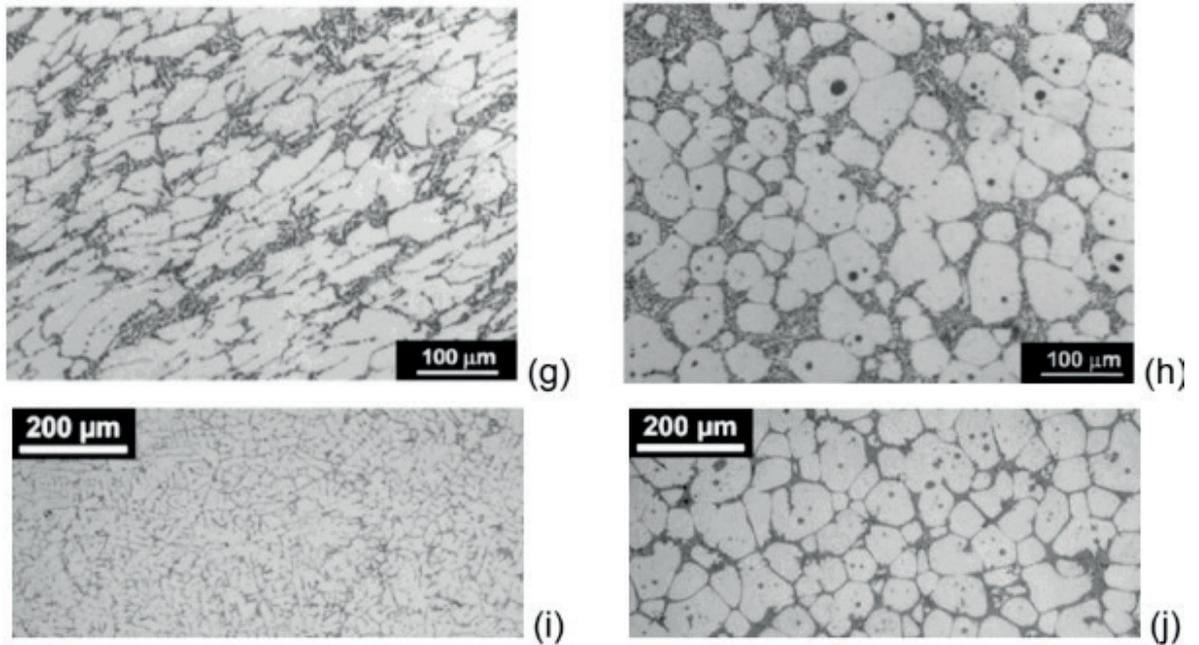
(b)



(d)



(f)



**Figura 4** - Microestruturas obtidas pelas diversas rotas de processamento: (a, b) liga Al7Si2.6Cu (similar à liga A356) processada via refino de grãos reaquecida à temperatura semissólida de 580 °C (BENATI *et al.*, 2014), (c, d) liga A356 processada via agitação mecânica, (e, f) liga A356 processada via agitação eletromagnética, (g, h) liga A356 processada via ECAP reaquecidas à temperatura semissólida de 580 °C (CAMPOS *et al.*, 2013) e (i, j) liga A355 processada via refino de grãos por ultrassom reaquecida à temperatura semissólida de 595 °C (DE PAULA *et al.*, 2018).

### 3 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho oferece uma revisão sobre a tecnologia de processamento de ligas metálicas no estado semissólido e apresenta algumas considerações:

a) A tecnologia semissólida pode ser dividida em dois grupos: reofundição (transição do estado líquido para o estado sólido) e tixoconformação (transição do estado sólido para o estado líquido);

b) Maior eficiência energética, alta produtividade, melhoria da qualidade dos produtos, maior vida útil dos moldes, microestruturas finas e homogêneas com propriedades melhoradas, geometrias mais complexas e produção de peças na condição *near-net-shape* são alguns dos benefícios proporcionados pela tecnologia semissólida;

c) A estrutura semissólida ideal será a que apresentar os menores tamanhos de grãos, mais homogêneos e mais globulares;

d) Diversas rotas de produção da matéria-prima semissólida foram desenvolvidas ao longo dos últimos anos, sempre com o intuito de promover o refinamento de grãos dos materiais e conseqüentemente proporcionar uma microestrutura fina e uniforme.

## 4 | AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas - DEMM/FEM/UNICAMP e ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - IFSP, campus Bragança Paulista.

## REFERÊNCIAS

ABAL. **Associação Brasileira do Alumínio**. Disponível em <www.abal.org.br>. Acesso em: 12 fevereiro de 2019.

ABRAMOV, O. V. **Ultrasound in liquid and solid Metals**, Boca Raton, FL: CRC Press, 1994.

ASHOURI, S. **Semi-solid microstructure evolution during reheating of aluminum A356 alloy deformed severely by ECAP**, Journal of Alloys and Compounds, v.466, p.67-72, 2008.

ATKINSON, H. V. **Modelling the semisolid processing of metallic alloys**, Progress in Materials Science, v. 50, p.341-412, 2005.

BEIL, W. L. **Projeto e montagem de um sistema para lingotamento contínuo sob agitação eletromagnética para ligas de Al-Si**, 2015, 106p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BENATI, D. M.; ZOQUI, E. J. **Effect of silicon on the thixoformability of Al-Si-Cu alloys**, Journal of Materials Engineering and Performance, v.23(9), p.3165-3179, 2014.

CHIARMETTA, G. **Thixoforming of automobile componentes**, In: Proceedings of the 4th International Conference on Semisolid Processing of Alloys and Composites, Sheffield, p.204-207, 1996.

CHIARMETTA, G. **Why Thixo?**, In: Proceedings of the 6th International Conference on the Semisolid Processing of Alloys and Composites, Turin, p.15-21, 2000.

CAMPO, K. N.; PRONI, C. T. W.; ZOQUI, E. J. **Influence of the processing route on the microstructure of aluminum alloy A356 for thixoforming**, Materials Characterization, v.85, p.26-37, 2013.

DE PAULA, L. C; TOKITA, S.; KADOI, K.; INOUE, H. ZOQUI, E. J. **Analysis of the 355 aluminium alloy microstructure for application in thixoforming**, Solid State Phenomena, v.285, p.277-282, 2018.

ESKIN, G. I. **Cavitation mechanism of ultrasonic melt degassing**, Ultrasonics Sonochemistry, v.2(2), p.S137-S141, 1995.

ESKIN, G. I. **Ultrasonic treatment of light alloy melts**, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1998.

ESKIN, G. I. **Broad prospects for commercial application of the ultrasonic (cavitation) melt treatment of light alloys**, Ultrasonics Sonochemistry, v.8(3), p.319-325, 2001.

ESKIN, D. G. **Ultrasonic processing of molten and solidifying aluminium alloys: overview and outlook**, Materials Science and Technology, p.636-645, 2016.

FELTRIN, J. V. **Obtenção e caracterização de estruturas reofundidas e tixofundidas da liga de alumínio AA7075**, 2004, 135p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FLEMINGS, M. C. **Behavior of metal alloys in the semisolid state**, Metallurgical Transactions, v.22A, p.957-981, 1991.

GABATUHULER, J. P. **Evaluation of various processes for the production of billets with thixotropic properties**, In: Proceedings of the 2th International Conference on the Semisolid Processing of Alloys and Composites. Massachusetts, p.33-46, 1992.

GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**, Campinas, Editora da UNICAMP, 2001. 399p.

GENDA, G.; YUYON, C.; GEING, A. **Mechanism of coarsening of dendrite during solidification**, In: Proceedings of the Solidification Processing Conference, Sheffield, p.416-419, 1987.

JOLY, P. A.; MEHRANBIAN, R. **The rheology of a partially solid alloy**, Journal of Materials Science, v.11, p.1393-1418, 1976.

KAHLWEIT, M. **On the ageing of dendrites**, Scripta Metallurgica, v.2, p.251-254, 1968.

KAPRANOS, P.; WARD, P. J.; ATKINSON, H. V. **Near net shaping by semi-solid metal processing**, Materials and Design, v.21, p.387-394, 2000.

KATTAMIS, T. Z.; COUGHIN, J. L.; FLEMINGS, M. C. **Influence of coarsening on dendritic arm spacing of Al-Cu alloys**, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v.239, p.1504-1511, 1967.

KEARNEY, A.; ROOY, E. L. **Aluminum foundry products**, In: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-purpose Materials, ASM Handbook, v.2, p.484-568, 1992.

KIRKWOOD, M. C. **Semi-solid metal processing**, International Materials Reviews, v.39, p.173-189, 1994.

LASHKARI, O.; GHOMASHCHI, R. **The implication of rheology in semi-solid metal processes: An overview**, Journal of Materials Processing Technology, v.182, p.229-240, 2007.

MILLER, W. S.; ZHUANG, L.; BOTTEMAETAL, J. **Recent development in aluminium alloys for the automotive industry**, Materials Science & Engineering A, v.280, n.1, p.37-49, 2000.

NADCA. **North America Die casting Association**. Disponível em <<http://www.diecasting.org>>. Acesso em 30 de novembro de 2008.

PAES, M. **Otimização de processo de obtenção de reofundidos da liga A356 por agitação eletromagnética**, 2000, 97p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PAES, M. **Obtenção e caracterização de novas ligas Al-Si-Mg para tixoconformação**, 2004, 154p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PRONI, C. T. W. **Efeito da taxa de aquecimento no desmantelamento e na globularização da microestrutura para propiciar a tixoconformação**, 2014, 202p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SEGAL, V. M. **Materials processing by simple shear**, Materials Science and Engineering A, v.197,

p.157-164, 1995.

SPENCER, D. B.; MEHRABIAN, R.; FLEMINGS, M. C. **Rheological behavior of Sn-15%Pb in the crystallization range**, Metallurgical Transactions, v.3, p.1925-1932, 1972.

TORRES, L. V. **Tixotomização de novas ligas Al-Si-Cu**, 2013, 226p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

VIVÉS, C. **Elaboration of semisolid alloys by means of new electromagnetic rheocasting processes**, Metallurgical Transactions, v.23B, p.189-206, 1992.

YOUNG, K. **Semi-solid metal forming alloy and composites**, In: Proceedings of The Minerals, Metals and Materials Society Symposium on Nature and Properties of Semi-Solid Materials. San Diego, p.245-266, 1992.

ZHANG, L.; ESKIN, D. G.; KATGERMAN, L. **Influence of ultrasonic melt treatment on the formation of primary intermetallics and related grain refinement in aluminum alloys**, Journal of Materials Science, v.46(15), p.5252-5259, 2011.

ZOQUI, E. J. **Obtenção e caracterização de ligas Al-Si refundidas**, 2001, 192p. Tese (Livre Docência) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ZOQUI, E. J.; PAES, M.; ES-SADIQ, E. **Macro and microstructure analysis of SSM A356 produced by electromagnetic stirring**, Journal of Materials Processing Technology, v.120, p.365-373, 2002.

## INFLUÊNCIA DA TAXA DE RESFRIAMENTO SOBRE MACROESTRUTURA DA LIGA DE ALUMÍNIO SAE 323 SOLIDIFICADO EM MOLDE DE AREIA

### Rafael Brasil da Costa

Universidade Estadual do Maranhão,  
Departamento de Engenharia Mecânica e  
Produção  
São Luís – Maranhão

### Rodrigo da Silva Miranda

Universidade Estadual do Maranhão,  
Departamento de Engenharia Mecânica e  
Produção  
São Luís – Maranhão

### Adilto Pereira Andrade Cunha

Universidade Estadual do Maranhão,  
Departamento de Engenharia Mecânica e  
Produção  
São Luís – Maranhão

**RESUMO:** O presente trabalho tem como objetivo o estudo do processo de fundição da Liga de Alumínio SAE 323, com a finalidade de analisar a sua macroestrutura em função da taxa de resfriamento promovida pela variação de parâmetros da composição do material do molde. Foi possível verificar sua resistência ao desgaste e fenômenos como: cristalização, contração de volume, desprendimento dos gases e concentração de impurezas. Na macroestrutura observou-se defeitos que surgiram durante a solidificação como a grande presença de poros, também o crescimento das dendritas e formação dos grãos. Já na curva de

resfriamento examinou-se a importância da taxa de resfriamento e seu efeito na formação das fases da Liga de Alumínio SAE 323, obtendo-se a macroestrutura de solidificação.

**PALAVRAS-CHAVE:** fundição, macroestrutura, taxa de resfriamento.

**ABSTRACT:** The present work has the objective of studying the casting process of the SAE 323 Aluminum Alloy, with the purpose of analyzing its macrostructure as a function of the cooling rate promoted by the variation of parameters of the composition of the mold material, where it was possible to verify its resistance to wear and phenomena such as: crystallization, contraction of volume, evolution of gases and concentration of impurities. In the macrostructure it was observed defects that appeared during the solidification as the great presence of pores, also the growth of the dendrites and formation of the grains. In the cooling curve, the importance of the cooling rate and its effect on the formation of the SAE 323 Aluminum Alloy phases were analyzed, obtaining the solidification macrostructure.

**KEYWORDS:** casting, macrostructure cooling rate.

## 1 | INTRODUÇÃO

A fundição é um processo de fabricação

no qual um metal totalmente fundido é derramado na cavidade de um molde que apresenta a forma desejada; com a solidificação, o metal assume a forma do molde, mas sofre certa contração (CALLISTER, 2013).

As peças obtidas por fundição são utilizadas em grande quantidade de equipamento de transporte, construção, comunicação, geração de energia elétrica, mineração, agricultura, máquinas operatrizes; enfim, na indústria em geral, devido as vantagens que os processos de fundição oferecem (CHIAVERINI, 1986). Vantagens essas que são fabricação de peças com geometrias complexas e de qualquer tamanho, baixo custo de produção, método simples.

Na fundição em molde de areia, utiliza-se da areia como material para a confecção do molde, sendo esta composta por argila e água. Um molde é constituído de duas partes em que a areia é compactada em volta do modelo dentro do caixote, ao qual se deseja obter a forma da peça. Ainda mais emprega-se os canais de alimentação ou vazamento e de desprendimento dos gases junto ao molde.

Com 8,05% dos elementos existentes, o alumínio é o elemento mais abundante da crosta terrestre, mas ele não é encontrado livre na natureza devido a sua elevada afinidade com o oxigênio, o alumínio só existe combinado com outros elementos, sendo a bauxita ( $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ) o mais abundante deles (HADIME, 2012). O alumínio é um material de uma importância relevante em meio a outros materiais e passou a ser muito utilizado no ramo da engenharia, por possuir uma massa específica baixa, condutividade térmica e elétrica elevadas, resistência a esforços mecânicos, ductilidade e boa resistência a corrosão.

Segundo (ZANOTTO, 2016), o tamanho de grão cristalino é responsável por diversas características finais do material ou liga em estudo, por isso, é de extrema importância que o seu controle seja executado, de forma a se obter um material de maior qualidade. Dessa maneira a importância da análise da macroestrutura do material e da curva de resfriamento é fundamental para a averiguação e formação dos grãos e das fases, uma vez que essa influencia diretamente suas propriedades mecânicas.

## **2 | METODOLOGIA**

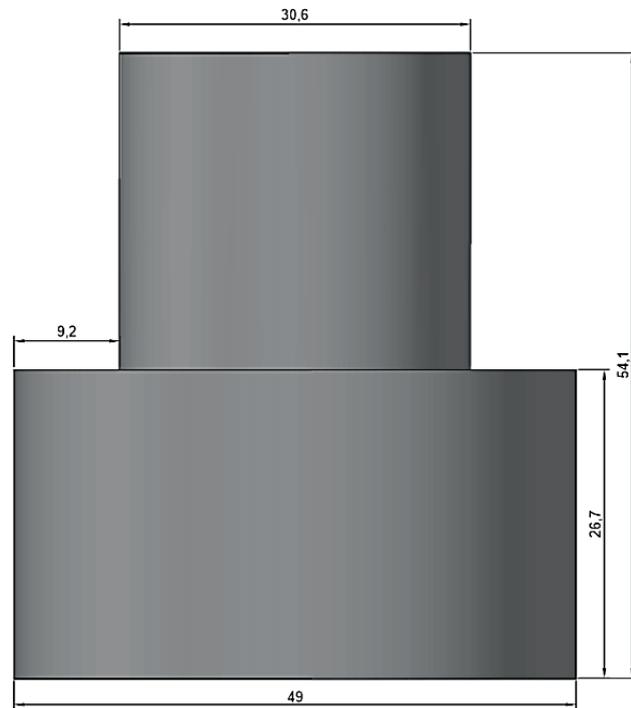
### **2.1 Procedimento experimental**

O procedimento experimental é dividido basicamente em 5 etapas: confecção do molde de areia, fundição do material no forno, vazamento no molde de areia, obtenção da taxa de resfriamento, ensaios de metalografia e dureza.

### **2.2 Confecção do molde de areia**

Primeiramente desenhou-se o modelo da peça no AutoCAD® com medidas em mm como mostra a figura 1 e fabricou de madeira. Utilizando um caixote de madeira,

areia misturada com argila para fazer o molde, o modelo da peça feito de madeira, pó de carvão para facilitar o desmolde e fazendo uso de dois eixos de aço para formar os canais de vazamento do metal e desprendimento dos gases, confeccionou-se o molde de areia onde seria vazado a liga de alumínio SAE 323 para obter-se a peça sólida, mostrada na figura 2.



**Figura 1.** Modelo da peça com medidas em mm



**Figura 2.** Confeção do molde de areia

### 2.3 Composição do material e propriedades

O material utilizado foi dois blocos de Liga de Alumínio SAE 323 de aproximadamente 300g cada, depois de selecionado o material, colocou-se no cadinho e levou ao forno a uma temperatura de 820°C. Na tabela 1 mostra as propriedades do material e a tabela 2 sua composição.

SAE 323	
Peso Específico (g/cm <sup>3</sup> )	2,68
Coef. Dilatação Térmica (20° - 200°C)	0,0000225
Condutibilidade Elétrica (IACS) %	36
Dureza Brinell	55/75 (coquilha)
	50/70 (areia)
Fluidez	boa
Resistência a Corrosão	ótima
Usinabilidade	regular
Temperatura de Vazão (°C)	680 - 740

Tabela 1. Propriedades da Liga de alumínio SAE 323

Liga SAE 323	Si	Fe	Cu	Mn
	6,5 - 7,5%	0,50%	0,25%	0,35%
	Mg	Zn	Ni	Sn
	0,25 - 0,45%	0,35%	---	0,25%

Tabela 2. Composição da Liga de alumínio SAE 323

## 2.4 Aquisição da Taxa de Resfriamento

Com o objetivo de obter as curvas da taxa de resfriamento a qual a peça foi submetida desde o centro até sua superfície no processo de fundição, foram utilizados termopares Tipo K para captarem as diferenças de temperatura por meio de uma base de aquisição de dados FieldLogge, onde o princípio de funcionamento se baseia na diferença de voltagem causada pela elevação de temperatura entre os dois terminais de fios de materiais diferentes que compõe o termopar. A figura 3 mostra o aquecimento do forno para a fundição do material.

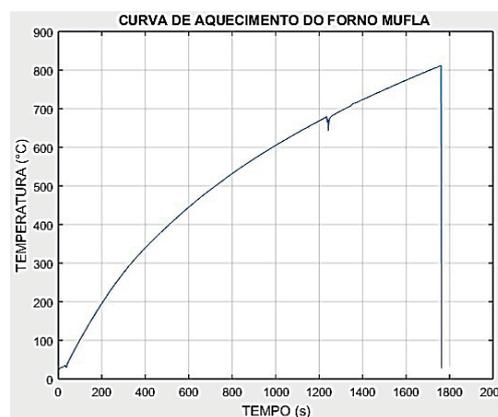


Figura 3. Curva de aquecimento do forno mufla

## 2.5 Metalografia

Na análise metalográfica as amostras foram lixadas de acordo com os procedimentos usuais (COLPAERT,2008), com lixas de granulometria variando de 100

a 1200, em seguida, polidas com suspensão em alumina de  $1\mu\text{m}$ . As estruturas foram reveladas e atacadas com solução de Osmond e após o ataque, as metalografias foram fotografadas.

## 2.6 Ensaio de Dureza Rockwell

Os ensaios de dureza foram realizados conforme a norma ASTM E18, Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials. O ensaio é baseado na profundidade de penetração Fig. 5 de uma ponta sobre o material, quando este é submetido a uma carga nominal (SOUZA, 1982), proveniente da soma de uma pré-carga e uma carga maior (após a recuperação elástica devido a retirada da carga menor). Dureza Brinell obtida no durômetro, onde se utilizou a pré-carga de 10 Kgf e carga de 60 Kgf com a ponta esférica de diâmetro de  $1/8''$ .



**Figura 4.** Equipamento do ensaio de dureza. (a) Durômetro PANTEC, modelo RBS-M; (b) corpos de prova padronizados para aferição da máquina; (c) endentadores

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A dureza da peça condiz com a encontrada na literatura como mostro a Tabela 1 e viu-se que o resfriamento no molde de areia não fez com que a peça tivesse um aumento de dureza e sua solidificação ocorreu com uma taxa de resfriamento baixa.

Dureza Brinell (HB)	
Teste	Dureza (HB)
1	73
2	70
3	69
4	78

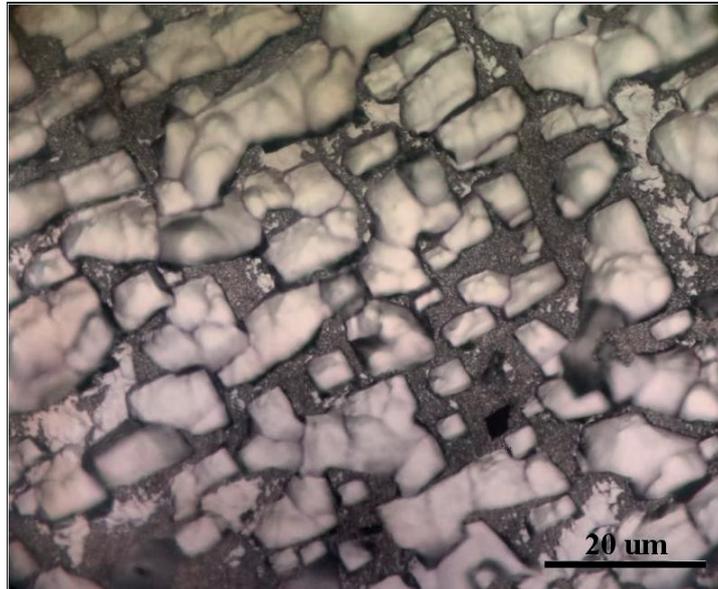
5	79
6	73
7	72
8	76
Dureza me- dia	73,75
Erro	2,9375

Tabela 3. Dureza da peça

Com o ataque de solução Osmond ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $HF$ ,  $H_2O$ ) conseguiu-se ver a formação da zona coquilhada na extremidade da peça onde há pequenos grãos equiaxiais de orientação cristalográfica aleatória junto a interface metal- molde, logo em seguida dar-se a formação da zona colunar em que é composta por grãos alongados e finos que se alinham paralelamente a direção do fluxo de calor, mais adiante e por fim há a zona equiaxial em que está próximo do centro da peça, onde a formação dos grãos se dão de forma aleatória e seu tamanho é maior em relação aos outros grãos formados nas outras zonas. A figura 5 como se dar o crescimento dos grãos durante o processo de solidificação.



Figura 5. Macroestrutura da peça



**Figura 6.** Microestrutura ampliada no microscópio óptico 500x

Observando no microscópio óptico a microestrutura ampliada 500x, pode-se ver a matriz formada da peça de alumínio e a nucleação e formação dos grãos se deu pelas moléculas de silício, o tamanho do grão de silício obtido foi de  $14,3 \mu$  dando assim as características e propriedades da peça por esse fator. Analisando da extremidade da peça ao interior, notou-se que possui uma granulação mais refinada na extremidade onde a solidificação começa e aumenta até o interior da peça devido a taxa de resfriamento diminuir.

#### 4 | CONCLUSÃO

Portanto, foi possível analisar o crescimento grosseiros dos grãos nas suas fazes visto na foto da macroestrutura. Analisando a formação granular do material vista na foto da microestrutura em que possui a matriz o alumínio e a formação dos grãos em silício em que o tamanho do grão de silício obtida de  $14,3\mu$ . Pode-se ver a zona coquilhada onde se dá o início da solidificação na parede do molde, logo após a zona colunar em é formado por grãos alongados e finos que se alinham paralelamente a direção do fluxo de calor, por último a formação da zona equiaxial formada por grãos equiaxiais e influenciada pelo tempo maior de resfriamento devido está se localizar no núcleo. Viu-se que o resfriamento da peça no molde de areia não influenciou para o aumento da dureza do material e condiz com o encontrado na literatura.

#### 5 | AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar, por me conceder saúde e disposição todos os dias. Em segundo minha família por me dar todo apoio e suporte em tudo que

me dedico a fazer e agradecer também meus amigos Thiago dos Santos, Rodrigo Miranda, Paulo Araújo, Lucas Lobato, Leandro Moreira e Josué Alves que contribuíram de forma direta e indireta na realização desse trabalho, e aos professores do curso de engenharia mecânica José de Ribamar F. Barros Junior e Adilto Andrade Pereira Cunha.

## REFERÊNCIAS

CALLISTER, William D. Jr; REATHWISCH, David G., “**Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**”. LTC 8ª edição. Rio de Janeiro, 2013.

COLPAERT, Hurbertus., 2008, “**Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**”. 4. Edição. Editora Edgar Blücher. São Paulo – SP, Brasil.

CHIAVERINI, Vicente. “**Tecnologia Mecânica, Volume II**”. 2ª ed., McGraw-Hill, São Paulo, 1986.

CHIAVERINI, Vicente. “**Tecnologia Mecânica, Volume III**”. 2ª ed., McGraw-Hill, São Paulo, 1986.

HADIME, Henrique Wantanabe Junior. “**Análise da curva de resfriamento da liga de alumínio AA 356**”. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012.

TRATHO. Alumínio. Disponível em: <<http://www.tratho.com.br/pdf/Aluminio.pdf>>. Acesso em:08/11/2017.

ASTM E118 – **Standard Test Methods for Characterizing Duplex Grain Sizes**, ASTM International, 2004.

## INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS OPERACIONAIS DA MESA CONCENTRADORA WILFLEY NA CONCENTRAÇÃO DE ESCÓRIA METALÚRGICA DA LIGA FESIMN

**Raulim de Oliveira Galvão,**

Universidade Federal de Mato Grosso, UFMT  
Instituto de Engenharias de Várzea Grande  
Cuiabá – Mato Grosso

**Filipe Brito Marinho de Barros**

Universidade Federal de Pernambuco, UFPE.  
Recife – Pernambuco

**José Carlos da Silva Oliveira**

Universidade Federal de Pernambuco, UFPE.  
Recife – Pernambuco

**RESUMO:** A produção da liga metálica ferrosiliciomanganês (FeSiMn) está diretamente relacionada aos processos pirometalúrgicos conduzidos em fornos elétricos à arco submerso. Devido às limitações desse processo, observa-se um elevado percentual da liga FeSiMn nas pilhas de rejeito. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi realizar um planejamento fatorial  $2^3$  na recuperação da liga FeSiMn presente nas pilhas de rejeito, utilizando uma mesa oscilatória Wilfley. Para o estudo foi utilizada cerca de 40 kg de escória metalúrgica da liga FeSiMn. Analisaram-se as influências de 3 parâmetros fundamentais da mesa: granulometria (-115# +250# e - 60# + 115#), inclinação ( $2^\circ$  e  $4^\circ$ ) e amplitude (12 e 14 mm). As influências dos parâmetros da mesa oscilatória foram analisadas pela variação do teor do concentrado, das recuperações

mássica e metalúrgica. Para determinar o teor do concentrado empregou-se a técnica de fluorescência de raios-X (FRX). Com isso, constatou-se que os parâmetros granulometria, inclinação e amplitude apresentaram variação significativa na recuperação metalúrgica. Observou-se, também, uma interação de segunda ordem significativa dos fatores Inclinação e Amplitude. Assim, pode-se concluir que neste estudo a configuração que gerou uma maior eficiência no processo de concentração da liga FeSiMn, utilizando a mesa oscilatória Wilfley foi: granulometria (-115# +250#); inclinação de  $2^\circ$  e amplitude de 14 mm. Essa configuração apresentou uma recuperação metalúrgica de aproximadamente 50% da liga FeSiMn.

**PALAVRAS-CHAVE:** Liga FeSiMn, Escória, Mesa Oscilatória, FRX, Planejamento fatorial.

**ABSTRACT:** Ferrosiliciomanganese (FeSiMn) alloy production is directly related to the pyrometallurgical processes conducted in submerged arc furnaces. Due to the limitations of this process, a high percentage of the FeSiMn alloy is observed in the tailings. In this context, the objective of this work was to carry out a factorial design  $2^3$  in the recovery of the FeSiMn alloy present in the tailings, using a Wilfley oscillating table. For the study, about 40 kg of FeSiMn alloy metallurgical slag was used. The influences of 3 fundamental parameters of

the table were analyzed: grain size (-115 # + 250 # e - 60 # + 115 #), slope (2 ° and 4 °) and amplitude (12 and 14 mm). The influences of the parameters of the oscillatory table were analyzed by the variation of the content of the concentrate, of the mass and metallurgical recoveries. X-ray fluorescence (FRX) technique was used to determine the content of the concentrate. With this, it was verified that the grain size, slope and amplitude parameters presented significant variation in the metallurgical recovery. It was also observed a significant second-order interaction of the Inclination and Amplitude factors. Thus, it can be concluded that in this study the configuration that generated a greater efficiency in the process of concentration of the FeSiMn alloy using the Wilfley oscillatory table was: granulometry (-115 # + 250 #); inclination of 2 ° and amplitude of 14 mm. This configuration showed a metallurgical recovery of approximately 50% of the FeSiMn alloy.

**KEYWORDS:** FeSiMn Alloy, Slag, Oscillatory Table, FRX, Factorial Planning.

## 1 | INTRODUÇÃO

O manganês é um elemento de transição da família do ferro e representa cerca de 0,1%, em peso, dos constituintes do planeta (WILLS, 1992). Depois do ouro e das pedras preciosas, foi o manganês um dos primeiros recursos minerais a despertar interesse no Brasil (ABREU, 1973). Como insumo mineral, tem um papel importante na indústria metalúrgica devido às suas características físico-químicas. Suas aplicações neste setor industrial estão vinculadas a produção de ferro-ligas, que são utilizadas para a fabricação do aço (GONÇALVES E SERFATY, 1976). Uma das ligas metálicas comumente utilizadas na produção de aço é a liga ferrosiliciomanganês (FeSiMn). Seu uso está associado a propriedade dessulfurante, e desoxidante, relacionada ao manganês e ao silício, respectivamente. Essas propriedades são fundamentais para a produção de aços mais resistentes (OLSEN E TANGSTAD, 2004). Isso mostra a importância do manganês no setor mineral e em suas aplicações nos produtos metalúrgicos.

A produção de ligas metálicas está diretamente relacionada à processos metalúrgicos, em especial a pirometalúrgia. No entanto, devido às limitações do processo metalúrgico, observa-se um elevado percentual das ligas metálicas em pilhas de rejeito (RICHTER, 2009; GALVÃO, 2016). A preocupação com os princípios de proteção do meio ambiente e a visão econômica de reprocessar materiais de baixo teor, tem gerado um maior aproveitamento desses rejeitos, tanto na mineração quanto nas siderúrgicas (REIS, 2005; GALVÃO, 2016). Porém, para que seja possível o reprocessamento das pilhas de materiais de baixo teor é necessário aumentar a concentração do material, para isso é possível utilizar técnicas de concentração de materiais. Dentre as técnicas de concentração, a gravimétrica é comumente utilizada nessa etapa do processo.

Essa técnica de concentração é baseada na diferença de densidade existente

entre os materiais presentes, utilizando-se de um meio fluido (água ou ar) para que ocorra a efetiva separação. A aplicação adequada de processos de concentração nas plantas siderúrgicas poderá aumentar, potencialmente, o aproveitamento de seus rejeitos. Isso indica que a escolha do método de concentração a ser aplicado nas pilhas de rejeito metalúrgico deve satisfazer condições técnicas e econômicas ideais para a sua implantação (REIS, 2005). Com isso, fica claro a importância do estudo sobre técnicas de concentração para o reprocessamento de escoria metalúrgica.

Em estudos de avaliação econômica muitas vezes é necessário tomar decisões baseadas em observações do fenômeno que se está avaliando. Para isso, deve-se decidir se um novo método que está sendo proposto é melhor do que métodos já utilizados. Para tomar tais decisões, necessita-se estabelecer critérios. Com isso, surgem as técnicas estatísticas como um suporte na tomada de decisão, como o planejamento fatorial. Onde através do uso dessa técnica busca-se extrair dos experimentos novas soluções para as questões comuns ou inovadoras da indústria (ANJOS, 2005). O planejamento fatorial  $2^3$  permite determinar qual a resposta final da interação de três fatores que variam em dois níveis. Em linguagem estatística, explica-se como o interesse em descobrir como a resposta de um ensaio dependerá dos três fatores investigados. Com isso o planejamento fatorial completo passará a necessitar da realização de 8 ensaios, que quando realizados em duplicata, triplicata permitem conhecer a variância do estudo.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi determinar através de um planejamento fatorial  $2^3$  os parâmetros adequados de uma mesa oscilatória Wilfley, visando a maior concentração do material. Para o estudo foi utilizado escoria metalúrgica da liga FeSiMn proveniente da Empresa de Ferro Ligas Marabá. Analisou-se as influências de 3 parâmetros fundamentais da mesa oscilatória: granulometria (-60# +115# e -115# +250#), inclinação ( $2^\circ$  e  $4^\circ$ ) e amplitude (12 e 14 mm). Para determinar a influência dos parâmetros da mesa oscilatória foi observado a variação do teor do concentrado e das recuperações mássica e metalúrgica. Para avaliar quantitativamente os teores do produto da concentração gravimétrica, empregou-se a técnica de fluorescência de raios X (FRX).

## **2 | MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Preparação e caracterização da amostra**

Para este estudo, foi utilizada uma amostra de escória da liga FeSiMn de aproximadamente 40 kg, proveniente da Empresa de Ferro Ligas Marabá. A amostra foi britada utilizando britadores de mandíbula e de rolos. O material britado foi classificado entre 2 mm (10 malhas). O produto dessa britagem foi homogeneizado e quarteado em amostras de 4 kg. Essas amostras foram novamente quarteadas em alíquotas de 500 g, as quais foram moídas utilizando um moinho de disco. O produto da moagem

foi peneirado gerando duas alíquotas -60# +115# (grossa) e -115# +250# (fina)

Realizou-se uma caracterização das amostras empregando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), analisada por energia dispersiva de raios-X (EDS – Energy Dispersal Spectroscopy). A Figura 1 apresenta o espectro obtido pelo EDS da liga FeSiMn e uma imagem microscópica (ES) da partícula da amostra. Foi observado a presença dos elementos: Ferro (Fe); Alumínio (Al); Manganês (Mn); e Silício (Si). Isso comprova a presença da liga FeSiMn na amostra estudada.

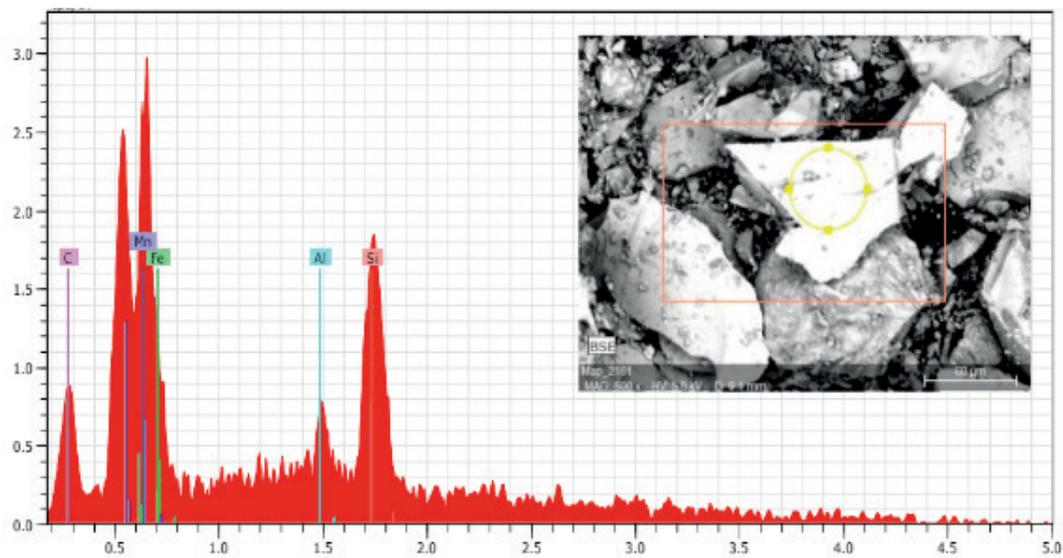


Figura 1 - Espectro EDS da análise pontual na partícula da liga FeSiMn e uma imagem morfológica da partícula da liga, por elétrons secundários.

## 2.2 Planejamento fatorial

Para os ensaios deste estudo foi utilizado um planejamento fatorial  $2^3$  para prever as influências das variáveis em níveis (mínimos e máximos) com os outros possíveis fatores fixados. A tabela 1 mostra as variáveis e níveis utilizados nos testes. A matriz de planejamento fatorial  $2^3$  mostra todas as combinações possíveis dos testes. O cálculo dos efeitos foi realizado com auxílio de uma tabela de coeficientes de contraste. Nessa tabela é adicionada uma coluna com sinais positivos (M) para o cálculo da média dos ensaios e as outras colunas são obtidas na multiplicação dos fatores, elemento a elemento, e substituída pelos sinais algébricos. Assim foram 3 efeitos principais, 3 efeitos das interações de dois fatores e um efeito das interações de 3 fatores.

Para calcular os efeitos, foi escolhida a coluna apropriada e aplicada seus sinais às respostas correspondentes, realizada a soma algébrica e finalmente dividindo-se o resultado por 4. A primeira coluna, que só contém sinais positivos, serve para calcular a média global de todos os ensaios, e nesse caso o divisor é 8. Os ensaios foram realizados em duplicata e em ordem aleatória.

Fatores	(-)	(+)	
A: Granulometria	-115# +250#	-60# +115#	
B: Inclinação	2°	4°	
C: Amplitude	12mm	14mm	
Ensaio	A	B	C
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Tabela 1 - Planejamento fatorial dos testes de concentração na mesa oscilatória

As variáveis e os níveis estudados tiveram como referência os ensaios exploratórios avaliados preliminarmente e os estudos de Reis (2005), que avaliou a concentração de minério de manganês em mesa oscilatória variando a inclinação em 3° e 5°, assim como nos trabalhos de Kusno (2011) que verificou melhores recuperações metalúrgicas de manganês nas faixas de passante em 40 mesh e retido em 100 mesh e os desenvolvidos por Legorreta-garcía (2010) que analisou a distribuição de partículas de  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$  em amostras de caulim nas frequências de 220 rpm, 270 rpm e 320 rpm. Os resultados obtidos no processo de concentração da liga de FeSiMn presente na escória foram analisados percentualmente por recuperação mássica e metalúrgica e pelo teor do concentrado.

### 2.3 Concentração gravimétrica

Para a etapa da concentração gravimétrica utilizou-se uma mesa oscilatória do tipo Wilfley. Foi utilizado cerca de 250g de amostra em cada ensaio. Neste estudo foram avaliados 3 parâmetros principais do funcionamento da mesa, os quais são vinculados a eficiência do processo de concentração: (i) Granulometria; (ii) Amplitude; e (iii) Inclinação. Para cada parâmetro foi empregado dois valores distintos. A Tabela 2 apresenta as configurações empregadas na mesa em cada ensaio. Alguns parâmetros da mesa foram fixados: fluxo de água 60 L/h; frequência de 360 rpm; e taxa de alimentação 1 kg/h. A amostra de escória foi descarregada na mesa em forma de polpa e de forma manual. Utilizando bandejas de aço, coletou-se os produtos da mesa oscilatória, denominadas de concentrado (porção com maior concentração da liga) e de leve (rejeito). Cabe ressaltar que os ensaios da mesa oscilatória foram realizados em duplicata, para garantir a reprodutibilidade dos ensaios. Os resultados obtidos no processo de concentração da liga de FeSiMn presente na escória foram analisados

percentualmente por recuperação mássica e metalúrgica e pelo teor do concentrado.

Ensaio	Granulometria( $\mu\text{m}$ )- A	Inclinação( $^{\circ}$ )- B	Amplitude(mm)- C
1	-115# +250#	2	12
2	-60# +115#	2	12
3	-115# +250#	4	12
4	-60# +115#	4	12
5	-115# +250#	2	14
6	-60# +115#	2	14
7	-115# +250#	4	14
8	-60# +115#	4	14

Tabela 2 - Parâmetros utilizados nos testes de concentração em mesa oscilatória Wilfley.

## 2.4 Fluorescência de raios-x

Foi empregado o FRX para analisar, de forma quantitativa, a composição das amostras de alimentação da mesa oscilatória e das faixas concentradas do produto de cada ensaio. Cada amostra foi adequada a análise, ou seja, sua granulometria foi reduzida a um tamanho de partícula inferior a 75  $\mu\text{m}$ , por meio de almofariz e pistilo.

Uma alíquota de cada amostra foi secada em estufa a 110 $^{\circ}\text{C}$ . Uma porção da alíquota seca foi levada a uma mufla a 1000 $^{\circ}\text{C}$  por 2 horas para determinação da perda ao fogo. A outra porção da alíquota foi prensada em cápsulas de alumínio aplicando 30 toneladas de força. As pastilhas prensadas foram analisadas em espectrômetro de fluorescência de raio-X Rigaku Modelo ZsX Primus II, equipado com tubo de Rh e 7 cristais analisadores. A Tabela 3 apresenta os dados obtidos pela análise FRX para as duas alimentações.

Alimentação	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO
-115# +250#	0.07	9.45	22.34	0.02	4.33	1.12	53.05	2.53	5.37
-60# +115#	0.06	9.63	22.73	0.01	4.42	1.1	52.68	1.91	5.64

Tabela 3 - Percentual de óxidos constituintes das amostras de alimentação determinado por espectrometria FRX após perda ao fogo a 1000 $^{\circ}\text{C}$ .

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Concentração gravimétrica

A Figura 2 apresenta um comparativo entre a recuperação mássica (Rms) e a metalúrgica (Rmt) obtidas em cada ensaio do estudo. Inicialmente observou-se que os ensaios 2 (Rms = 2,81%; Rmt = 18,05%) e 8 (Rms = 3,06%; Rmt = 20,53%) apresentam os menores índices de recuperação mássica e metalúrgica. Em contraponto, os ensaios 5 (Rms = 5,86%; Rmt = 52,64%) e 6 (Rms = 5,96%; Rmt = 44,63%) obtiveram

as recuperações metalúrgica e mássica mais elevadas. Estes dados corroboram o estudo realizados por Reis (2005) que estudou a recuperação de minérios de manganês em mesa oscilatória em ângulos de 3° e 5°. Os resultados obtidos foram de maior recuperação em todas as faixas granulométricas estudadas (global, + 0,074 mm e - 0,074 mm) para o menor ângulo de inclinação. O Ensaio 3 embora tenha apresentado o maior valor de recuperação mássica esse comportamento não refletiu em uma recuperação metalúrgica acentuada em decorrência do baixo teor de liga metálica obtido no produto concentrado.

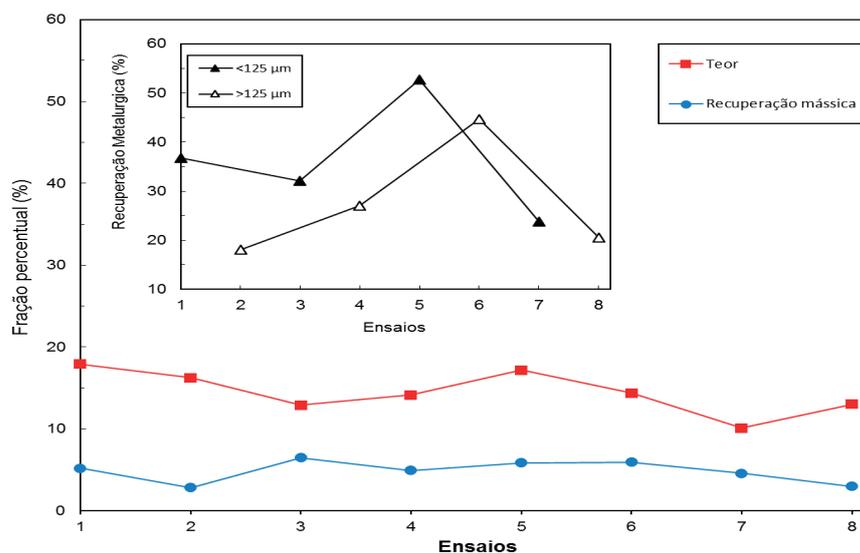


Figura 2 - Gráfico da recuperação em massa versus recuperação metalúrgica.

A Figura 3 (a, b, c, d, e, f) mostra os perfis de distribuição das partículas sobre a mesa ao atingir o regime de separação gravimétrica nas condições específica de cada ensaio. Observou-se que os ensaios 1 e 2 (com inclinação em 2° e amplitude de 12 mm), na Figura 3 (a, b), apresentaram uma redução na recuperação metalúrgica: de 36,74% para 18,05 % ao mudar de granulometria fina para granulometria grossa, consecutivamente. A baixa recuperação metalúrgica verificada no ensaio 2 sugere estar em função do estreitamento entre as faixas de concentrado e rejeito sobre a superfície da mesa Wilfley, provocadas pela baixa aceleração longitudinal, resultado de uma menor amplitude (12mm).

Nos ensaios com os parâmetros fixados de granulometria fina e amplitude de 14 mm (ensaios 5 e 7) observou-se a diminuição na recuperação metalúrgica: de 52,64% para 23,81 % ao variar de uma inclinação de 2° para 4°. Pode-se observar esse efeito na Figura 3 (c) e (d). Os ensaios 4 e 8 com granulometria grossa e inclinação em 4° tiveram decréscimo nos valores de recuperação metalúrgica: de 27,07% para 20,53 % ao variar de uma amplitude em 12 mm para 14 mm, respectivamente. Interessante destacar, que para os ensaios 1 e 5, em que ocorreram em granulometria fina e inclinação de 2°, o aumento da amplitude promove maior recuperação metalúrgica, de

36% para 52%, respectivamente.

Este efeito oposto obtido nos ensaios 1 e 5 nos permite afirmar que em menores inclinações e granulometrias mais finas as partículas densas são as últimas a sofrer o efeito do filme líquido. Em contrapartida são as primeiras a sofrerem o efeito com o aumento do movimento oscilatório, justificando assim a boa recuperação metalúrgica no ensaio 5. De modo contrário utilizando maior inclinação o efeito no escorregamento é maior para as partículas grossas densas, quando comparadas com as finas densas, sendo o oposto no movimento oscilatório com menor efeito nas grossas densas do que nas finas densas. Em síntese, a explanação acima obtida a partir da análise dos trabalhos de Burt (1984), permite compreender a menor recuperação metalúrgica para o ensaio 8.

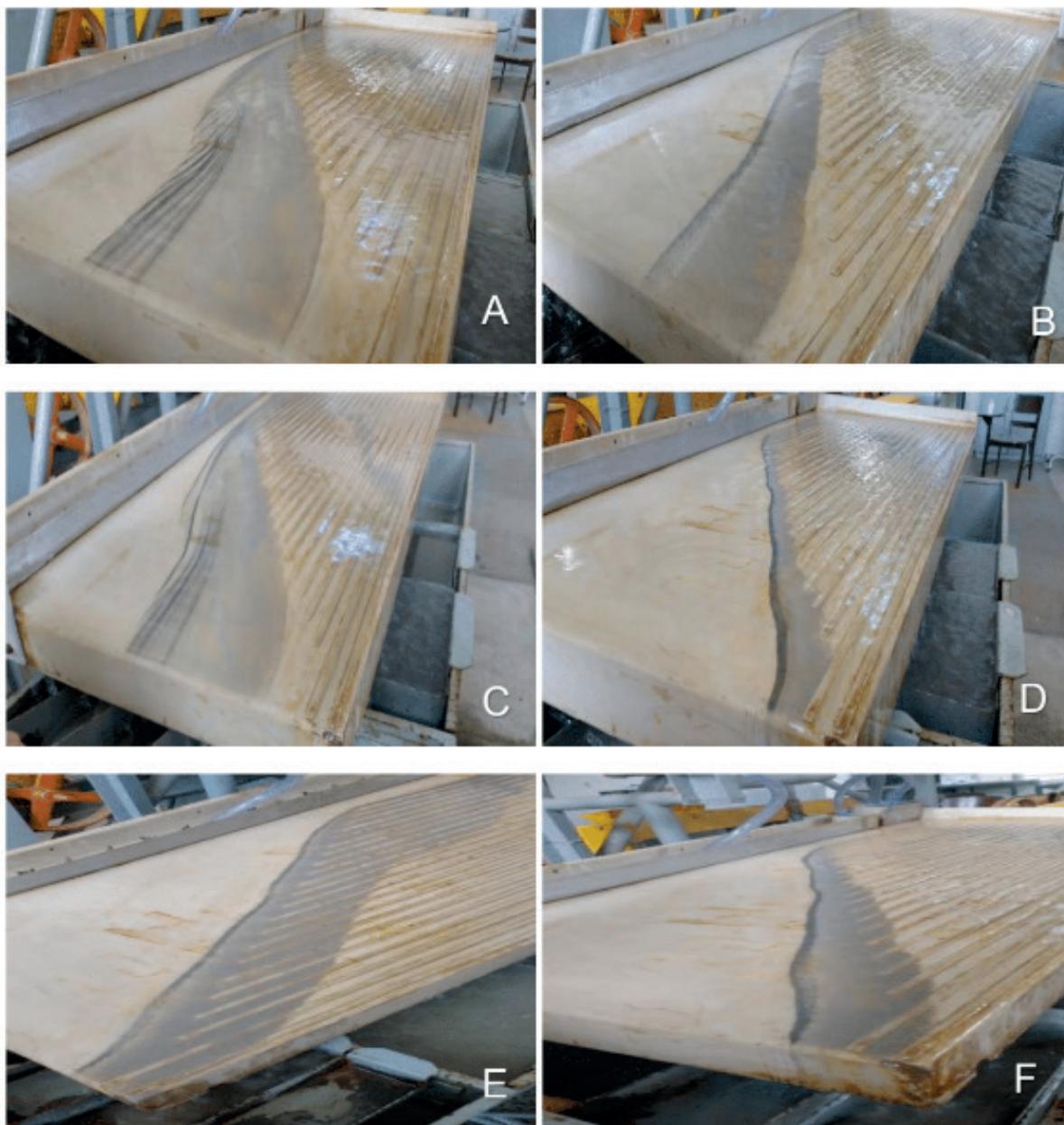


Figura 3 - Perfil de separação nos ensaios 1 (a), 2 (b), 5 (c), 7 (d), 4 (e), 8 (f).

### 3.2 Análise dos efeitos e interações na recuperação metalúrgica

A Figura 4 representa a análise estatística da variância para os ensaios na mesa oscilatória, em nível de confiança de 95%. O gráfico exibe os valores dos efeitos traçados em um gráfico normal. Observamos que os efeitos A, B, C e BC são os pontos que não se ajustam à uma reta e portanto são entendidos como efeitos significativos. Já os demais pontos representam “efeitos” sem nenhum significado físico.

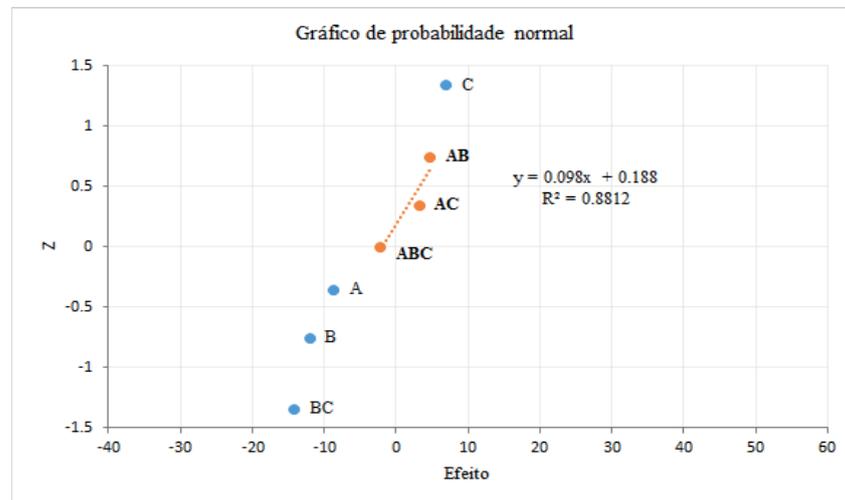


Figura 4 - Análise por gráfico normal dos valores dos efeitos e interações sobre a recuperação mássica. Só os efeitos AB, AC e ABC parecem não significativos.

A análise da influência da granulometria (A) e da inclinação do deque (B) podem ser interpretadas em conjunto pois a mudança de um nível inferior (-) para um nível superior (+) gera uma resposta negativa na recuperação metalúrgica de 8,7% e de 12%, respectivamente. O oposto foi verificado para o fator de amplitude de oscilação (C), ocorrendo uma resposta positiva de 7% ao variar de 12 mm para 14 mm.

A análise dos ensaios pareados (1-2 e 7-8) teve efeito na diminuição média da recuperação metalúrgica: de 36,74% para 18,05 % e de 23,81% para 20,53%, sucessivamente, ao mudar de granulometria fina para granulometria grossa. De fato, o ensaio 1 foi promissor por obter uma boa recuperação em massa associado a um alto teor no concentrado, enquanto oposto foi verificado no ensaio 2.

A análise dos ensaios pareados (1-3 e 5-7) teve efeito na diminuição na recuperação metalúrgica: de 36,74% para 32,08% e de 52,64% para 23,81%, sucessivamente ao variar de uma inclinação de 2° para 4°.

A análise dos ensaios pareados (1-5 e 4-8) teve efeito diverso na recuperação metalúrgica: de 36,74% para 52,64% e de 27,07% para 20,53 % ao variar de uma amplitude em 12 mm para 14 mm. As discussões acerca das diferenças na comparação dos ensaios 1 e 5 com os ensaios 4 e 8 permite concluir que para inclinações menores e granulometrias finas, as partículas densas são as últimas a sofrer o efeito do filme líquido. Em contrapartida, são as primeiras a sofrer efeito do aumento do movimento oscilatório, justificando assim a boa recuperação metalúrgica no ensaio 5. Diversamente, para uma maior inclinação o efeito no escorregamento é maior para as

partículas grossas densas, quando comparadas com as finas densas, e o contrário no movimento oscilatório, com menor efeito nas grossas densas do que nas finas densas, permitindo assim compreender a menor recuperação metalúrgica para o ensaio 8.

Em termos gerais os ensaios com elevadas recuperações metalúrgicas decorreram da maior distribuição das partículas sobre a mesa resultando em maior recuperação mássica (4,91%) com melhor teor (14,14%) para o ensaio 4.

Sampaio e Tavares (2005) estudou os ângulos críticos para o escorregamento, no sentido lateral da mesa, em partículas de ouro ( $d = 19 \text{ g/cm}^3$ ), quartzo ( $d = 2,65 \text{ g/cm}^3$ ), wolframita ( $d = 7,5 \text{ g/cm}^3$ ) e carvão ( $d = 1,3 \text{ g/cm}^3$ ). Os dados obtidos permitiram afirmar que partículas densas requerem maior ângulo para o início do escorregamento quando comparadas com partículas leves. Considerando estas conclusões, entende-se que nos ensaios para inclinações em  $2^\circ$  as partículas densas não sofreram grandes velocidades de escorregamento, ficando mais suscetíveis às forças de oscilação longitudinal do deque, permitindo melhor separação e estratificação entre os produtos liga metálica e escória. Isso é facilmente visualizado pela espessura da faixa de concentrado denso, nas tonalidades escuras.

Avaliando as maiores inclinações entende-se que em  $4^\circ$  há escorregamento significativo das partículas densas, confirmada pela faixa estreita na separação entre os dois produtos. Associando uma maior amplitude nestes ensaios percebe-se uma maior dificuldade de segregação, o que de maneira oposta não se observa na menor amplitude, onde grande parte da massa conseguiu-se distribuir mais internamente entre os rifles, o que fez resultar em melhor recuperação metalúrgica.

#### 4 | CONCLUSÕES

O processo de beneficiamento gravimétrico por mesa oscilatória se mostrou eficiente para a concentração da liga metálica de FeSiMn. Destaca-se que as três variáveis estudadas foram significativas na recuperação metalúrgica. Observou-se que os ensaios com granulometria grossa e fina em amplitudes de 14 mm e inclinação de  $2^\circ$  promoveram recuperações metalúrgicas de 52% e 44,66%, respectivamente.

As variáveis inclinação e amplitude interagem entre si, de maneira a trazer efeitos sinérgicos na recuperação em massa e na recuperação metalúrgica. A avaliação desta interação de segunda ordem permitiu concluir que os melhores benefícios na recuperação da liga metálica com melhores taxas de operação na mesa se dão em condições de inclinação elevada com baixa amplitude de oscilação.

Em termos gerais, os resultados dos testes de concentração em mesa oscilatória mostraram que a maior recuperação metalúrgica da liga de FeSiMn, ocorre com a variável de inclinação em  $2^\circ$  e amplitudes mais elevadas. Assim pode-se confirmar a partir dos ensaios 5 e 6 ótimos resultados na recuperação metalúrgica, tanto nos ensaios com granulometrias fina e grossa.

Pelo exposto, pode-se perceber que o planejamento fatorial não determina valores ótimos em uma única etapa, porém este procedimento indica satisfatoriamente o caminho a ser tomado para que se possa atingir o objetivo proposto.

## 5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao laboratório de tratamento de minérios (LTM) da Universidade Federal de Pernambuco pela disponibilidade do espaço para a realização dos ensaios, à Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT) e à empresa Ferro Ligas Marabá (FERMAR) pela doação da escória para o estudo.

## REFERÊNCIAS

ABREU, S.F (1973). **Recursos minerais do Brasil**. São Paulo, SP, Editora Edgard Blucher LTDA, vol.2, Cap.14, p.492-550.

ANJOS, A. **Curso planejamento de experimentos I**. Universidade Federal do Paraná. Departamento de estatística (notas de aulas). Curitiba, 2005.

BURT, R.O.; MILLS, C. **Gravity Concentration Technology (Developments in Mineral Processing)**. Elsevier: Volume 5. The Netherlands. Amsterdam 1984.

GONÇALVES, E.; SERFATY, A (1976). **Perfil Analítico do Manganês**. Departamento Nacional da Produção Mineral, DNPM, Brasília, DF, Boletim n° 37, 149 p.

GALVÃO, R. O. **Aplicação de um planejamento fatorial na recuperação de liga metálica (FeSiMn) de escória empregando-se mesa oscilatória do tipo wilfley**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, 2016.

KUSNO I., BIRAWIDHA, D. C. **Beneficiation of low grade iron ore with manganese content as raw material for ferro mineral**. International Journal of Engineering & Technology-Indonesian Institute of Science (LIPI). Vol: 11 n°: 03. Indonésia, 2011.

LEGORRETA-GARCÍA F., OLVERA-VENEGAS P.N., HERNÁNDEZ CRUZ L.E., VERGARA-GÓMEZ E., BOLARÍN-MIRÓ ANA M. e SÁNCHEZ DE JESÚS F. **Caracterización y separación gravimétrica de arenas de caolín procedente de Agua Blanca de Iturbide**, Hidalgo (México), 2010.

OLSEN, S.E. e TANGSTAD, M. **Silicomanganese production and process understanding**. Tenth International Ferroalloys Congress. Capetown, África do Sul, 2004.

REIS, E. L. **Caracterização de resíduos provenientes da planta de beneficiamento do minério de manganês sílico carbonatado da RDM-Unidade Morro da Mina**. Dissertação mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.

RICHTER, D. **Uma rota de recuperação de metal a partir de escória secundária da produção de ferroníquel**. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2006.

SAMPAIO, C.H. & TAVARES, L. M. M. **Beneficiamento Gravimétrico: uma introdução aos processos de concentração mineral e reciclagem de materiais por densidade**. Editora da UFRGS. Porto Alegre, 2005.

WILLS, B. A (1992). **Mineral processing Technology**. Pergamon Press, 5ª edição, New York, 855 p.

## INFLUÊNCIA DO ENSAIO METALÚRGICO DE TEMPERA NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS AÇOS

**Rodrigo da Silva Miranda**

Universidade Estadual do Maranhão  
São Luís – Maranhão

**Adilto Pereira Andrade Cunha**

Universidade Estadual do Maranhão  
São Luís – Maranhão

**RESUMO:** Esse trabalho trata dos efeitos dos tratamentos térmicos, com ênfase no tratamento de têmpera que foi analisado via ensaio Jominy, e da variação do elemento de liga carbono, sobre a microestrutura e propriedades mecânicas dos aços para aplicação. Serão realizados ensaios mecânicos e tratamento térmico em corpos de prova, possuindo baixo e médio teor de carbono. A verificação da evolução de suas propriedades físicas, serão acompanhadas através das análises microscópicas, que serão executadas antes e depois do tratamento térmico, onde terão o objetivo de caracterizar cada fase microestrutural no que diz respeito ao tamanho do grão, porcentagem volumétrica do constituinte e homogeneidade, onde serão mensuradas a partir da microscopia óptica (MO), para que se tenha uma relação concreta entre características microestruturais com as propriedades mecânicas obtidas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Microestrutura, Propriedades Mecânicas, Aços

**ABSTRACT:** This work deals with the effects of the heat treatments, with emphasis on the tempering treatment that will be analyzed by Jominy test, and the variation of the carbon alloying element, on the microstructure and mechanical properties of the steels for application. Mechanical tests and heat treatment will be carried out on test bodies, with low and medium carbon content. The verification of the evolution of their physical properties will be monitored through the microscopic analysis, which will be performed before and after the heat treatment, where they will have the objective of characterizing each microstructural phase with respect to grain size, constituent volumetric percentage and homogeneity, where they will be measured from optical microscopy (MO), so that a concrete relation between microstructural characteristics and mechanical properties can be obtained.

**KEYWORDS:** Microstructure, Mechanical Properties, Steels

### 1 | INTRODUÇÃO

Desde a Revolução Industrial o aço vem sendo um dos materiais mais empregados nas diversas aplicações de engenharia (CHIAVERINE, 1988), o motivo desse fato é que o mesmo possui um alto grau de

versatilidade, podendo ser: altamente resistente a esforços, bastante rígido, possuir alta dureza (SEIDEL, 2016), suportar altas cargas de impacto e poder ser deformado com facilidade, dependendo das condições de trabalho a qual foi empregado. Com isso, este trabalho visa analisar a capacidade de temperabilidade do aço e a variação da dureza a uma determinada profundidade específica do material.

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Preparação Metalográfica

A Figura 1 mostra as etapas do procedimento experimental usado neste trabalho.

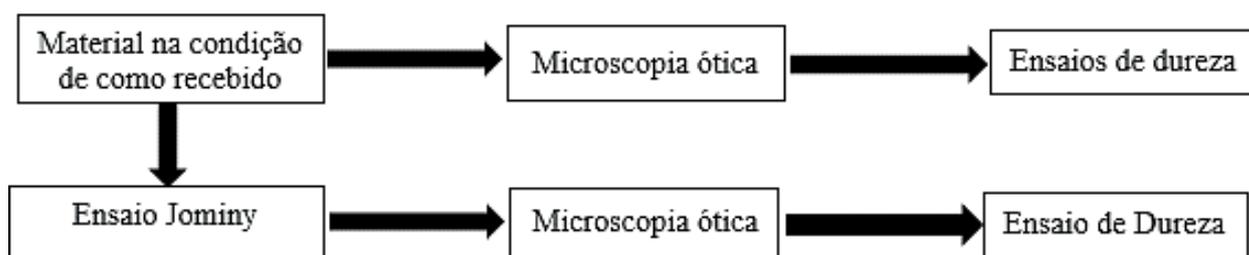


Figura 1: Fluxograma do procedimento experimental.

### 2.2 Descrição dos aços

Os corpos de prova utilizados nesse trabalho foram confeccionados a parti de tarugos de aços de baixo e médio carbono (SAE 1020 e SAE 1045), Fig. 2, com composição conforme descrito na Tab.1.



Figura 2: Barras cilíndricas de aço 1020 e 1045.

Aço	%C	Mn	%P,máx	%S,máx
<b>SAE 1020</b>	0,18–0,23	0,30–0,60	0,03	0,05
<b>SAE 1045</b>	0,43–0,50	0,60–0,90	0,04	0,05

Tabela 1 – Composição química dos corpos de prova.

### 2.3 Análise microestrutural

Na análise microestrutural as amostras (Fig. 3) foram lixadas de acordo com os procedimentos usuais (COLPAERT, 2008), com a granulometria variando de 100 a 1200, em seguida, polidas com suspensão em alumina de  $1\mu\text{m}$ . As microestruturas foram reveladas e atacadas por imersão em Nital 2% (solução de 98% de álcool etílico e 2% de ácido nítrico) no intervalo de 11 segundos e, após o ataque, as microestruturas foram fotografadas por microscopia ótica.



Figura 3: Algumas amostras metalográficas lixadas e polidas prontas para o ataque químico.

### 2.4 Metalografia quantitativa

A fração volumétrica das fases presentes para cada aço e o tamanho de grão (NEIS, 2009) são medidos em imagens já fotografadas dos processos metalográficos por meio do contraste de cores (DIAS, 2008), conforme a norma ASTM – 1382, através do Software Image J. Esse programa é dedicado a análise de imagens, com alvo na área médica, mas que apresenta uma gama de funções para o uso metalográfico. Com isso, as operações envolvidas na análise, são realizadas de maneira muito mais eficiente com o uso da máquina, e é minimizado a necessidade de intervenções humanas.

### 2.5 Ensaio Jominy

O Ensaio Jominy foi usado para medir a temperabilidade do material. Essa propriedade determina a distribuição da dureza ao longo de um corpo de prova cuja extremidade está sujeita a uma taxa de resfriamento (REBECHI, 2011), tal propriedade também é entendida como a capacidade do material formar martensita durante a têmpera. Os procedimentos foram executados conforme a norma ASTM

A255 para análise da curva de temperabilidade (Dureza em função da DER (Distancia da Extremidade Resfriada) do material. Os procedimentos do ensaio são (Fig. 4):

- Normalização prévia do material para corrigir e garantir as devidas características de endurecimento;
- Aquecimento dos corpos de prova em um forno que está com a temperatura de austenitização de 925 °C (JACOT, 1998) e mantê-lo a essa temperatura durante 30 ou até 35 minutos;
- Remover do forno e posiciona-los na aparelhagem de ensaio em um intervalo de tempo menor que 5 segundos, submetendo-os por 10 min a um jato de água cuja temperatura esteja no intervalo de 5 a 30 °C;
- Após o completo resfriamento, duas superfícies planas, uma da outra, foram lixadas até a profundidade mínima de 0,38mm ao longo do comprimento total do corpo de prova, para retirar a média das medidas de dureza em Rockwell C;
- A amostra é deitada sobre um de seus planos em um suporte, e em seguida, uma carga do testador Rockwell de 310kgf é submetida por uma ponta esférica de metal duro de 1/4, penetra na amostra. As leituras são feitas 1/16 pol para os primeiros 16 passos e 18, 22, 24, 28 e 32 avos de uma polegada;
- Os resultados dos testes são plotados em um gráfico, onde o eixo vertical representa a dureza em RC e o horizontal a distância da extremidade resfriada.

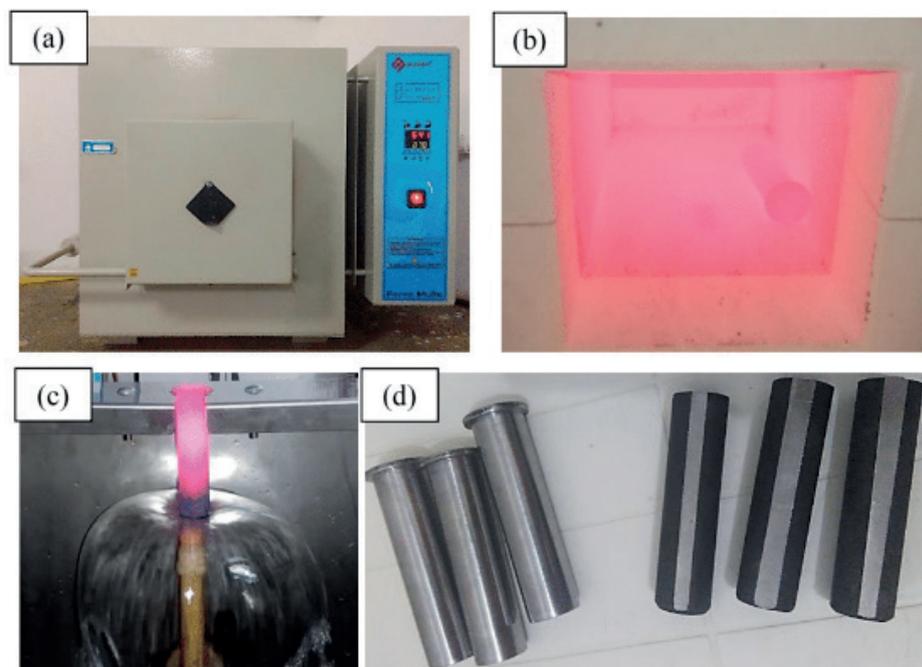


Figura 4: Sequência do ensaio Jominy. (a) Forno tipo Mufla utilizados nos tratamentos térmicos;(b) Corpo de prova sendo austenitizado para execução do ensaio de temperabilidade; (c) Corpo de prova sendo arrefecido. (d) A esquerda da imagem apresenta o corpo de prova antes do ensaio, e a direita o mesmo depois do ensaio, com o plano retificado ao longo da extensão para posterior ensaio de dureza.

## 2.6 Ensaio de Dureza Rockwell

Os ensaios de dureza foram realizados conforme a norma ASTM E18, Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials. O ensaio é baseado na profundidade de penetração (Fig. 5) de uma ponta sobre o material, quando este é submetido a uma carga nominal (SOUZA, 1982), proveniente da soma de uma pré-carga e uma carga maior (após a recuperação elástica devido a retirada da carga menor).

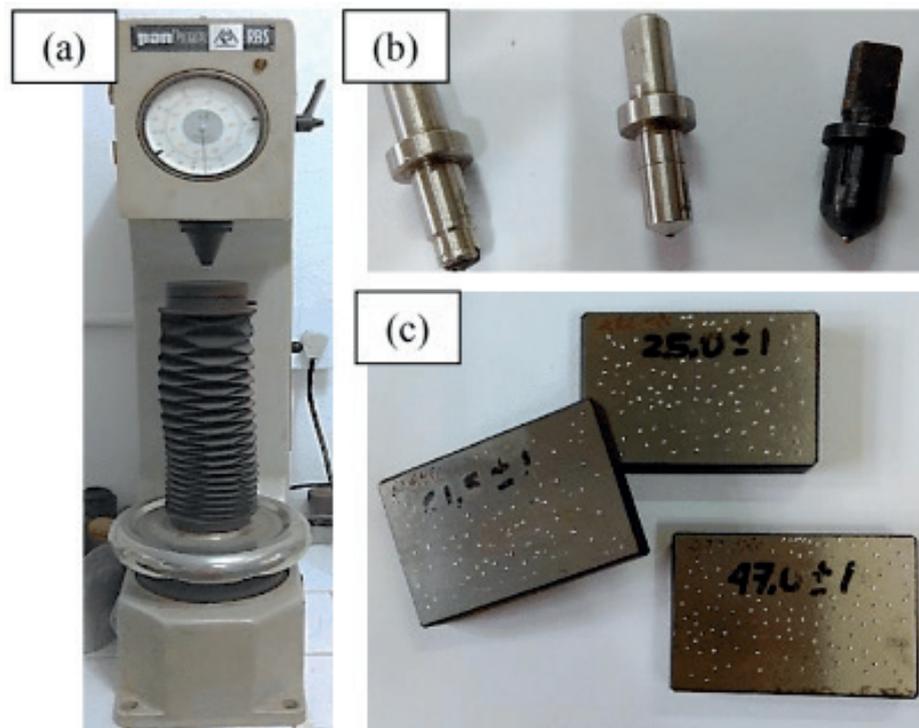


Figura 5: Equipamento do ensaio de dureza. (a) Durômetro PANTEC, modelo RBS-M; (b) indentadores; (c) corpos de prova padronizados para aferição da máquina.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Feita a análise microestrutural de acordo com a Fig. 6, para os dois materiais como recebidos, a estrutura apresenta um grão de formato equiaxial; em relação a fração volumétrica de perlita (Fig. 7), o SAE 1020 apresentou um maior percentual de perlita do que o SAE 1045, mas a resistência ao desgaste (Fig. 8) do SAE 1045 apresentou-se maior que o SAE 1020.

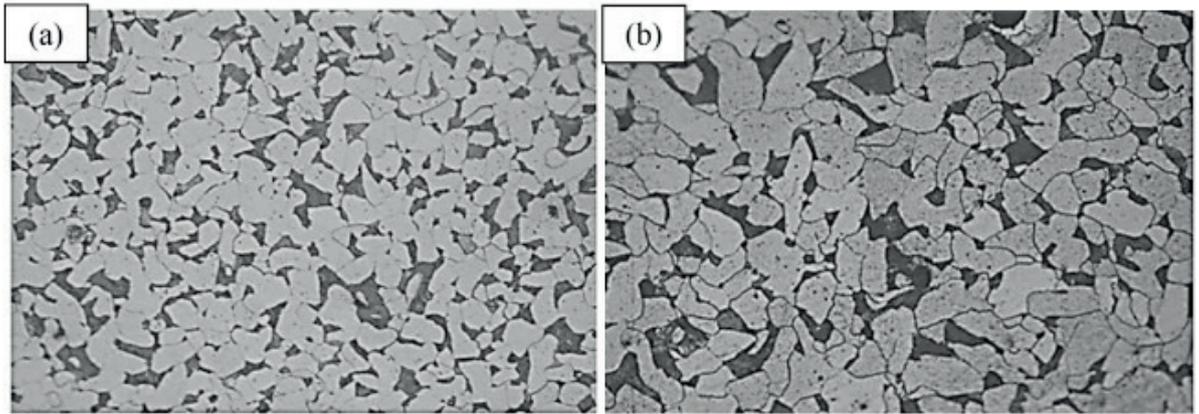


Figura 6: Microestruturas da ferrita e perlita sob a ampliação de 300X. (a) Aço SAE 1020; (b) Aço SAE 1045.

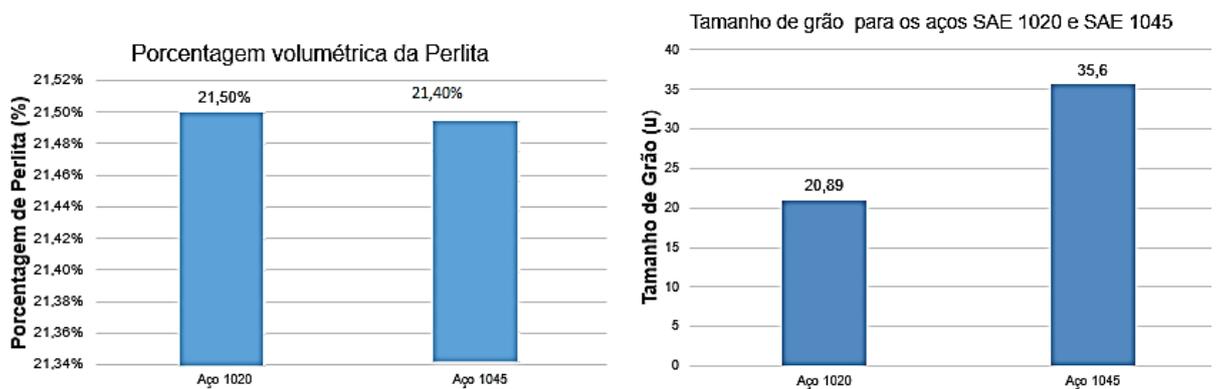


Figura 7: Propriedades metalúrgicas dos aços na condição de recebidos.

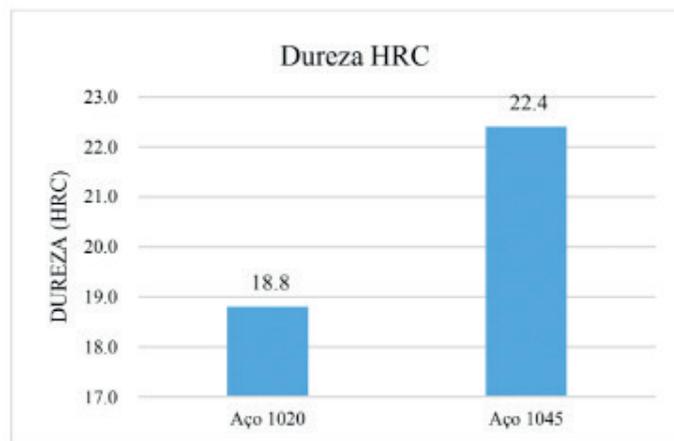


Figura 8: Propriedades mecânicas de dureza dos aços na condição de recebidos.

A seguir são apresentados na Fig. 9 as curvas de temperabilidade Jominy para cada material. As curvas são obtidas a partir dos valores de Dureza HRC versus Distância Jominy medidos nas amostras ensaiadas.

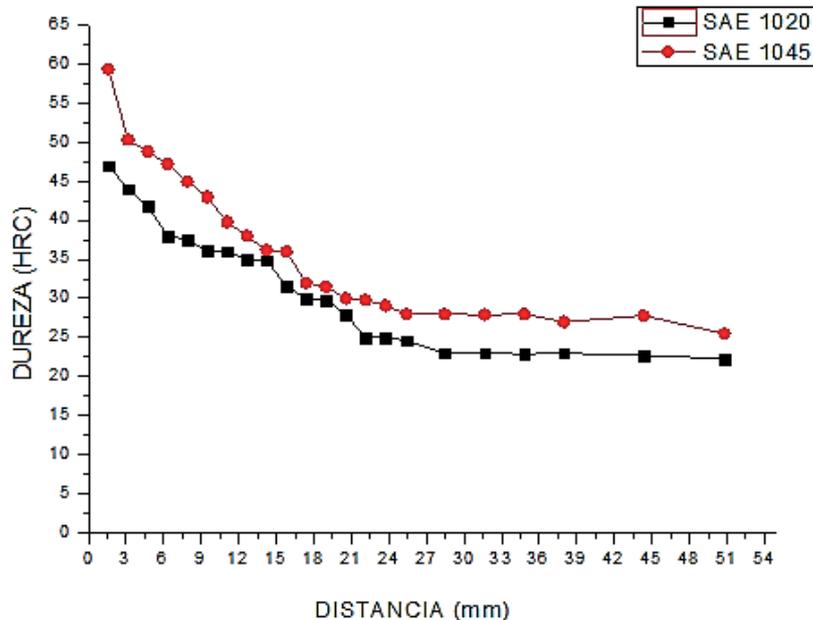


Figura 9: Curvas de temperabilidade Jominy para os aços: SAE 1020 e SAE 1045.

Com a análise nas duas curvas, é observado que o aço 1045 possui maior grau de temperabilidade que o 1020, que é a capacidade do endurecimento pela decomposição da austenita em martensita. O motivo desse resultado é que a curva TTT do aço 1045 é mais deslocada para a direita por causa da maior quantidade do elemento de liga carbono, logo isso acaba por facilitar a formação da martensita para a taxa de resfriamento imposta. Os dois materiais apresentaram o gradiente de dureza desde a posição onde a taxa de resfriamento foi mais severa a região onde foi mais branda, que para o aço 1020 e 1045 foram respectivamente 47 e 59,4 HRC, resultando em uma variação significativa de 12,4 pontos na escala HRC. Para todos os pontos medidos no corpo de prova, o aço 1045 apresentou maior dureza que o 1020. Depois da distância de 30 mm desde a base resfriada, os dois materiais apresentaram somente pequenas variações de dureza gerando uma estabilização desta propriedade mecânica, que para o aço 1020 foi em média de 23 HRC e para o 1045 foi 27 HRC. Outro resultado importante é que para as posições intermediárias entre 15 e 20 mm, com a correspondente taxa de resfriamento imposta, a dureza dos materiais foram aproximadas.

As microestruturas ao longo dos corpos de prova Jominy de ambos materiais (Fig.10 e Fig. 11) apresentaram uma distribuição percentual da martensita decrescente com o distanciamento da base, apresentando um percentual significativo somente em 3mm de profundidade para o SAE 1020, já para o SAE 1045 essa distribuição é abundante até os 5mm. Tais características garantem boa resistência ao desgaste e a fadiga para peças que trabalham em contato e quando são submetidos a esforços cíclicos e oscilantes. Para ambos os materiais, a medida que a profundidade cresce, a estrutura vai perdendo a característica agulhar da martensita, e vai dando lugar para

a normalizada com um grão equiaxial e completa distribuição da perlita, que garantem uma boa tenacidade para peças que são submetidas a esforços de impacto.

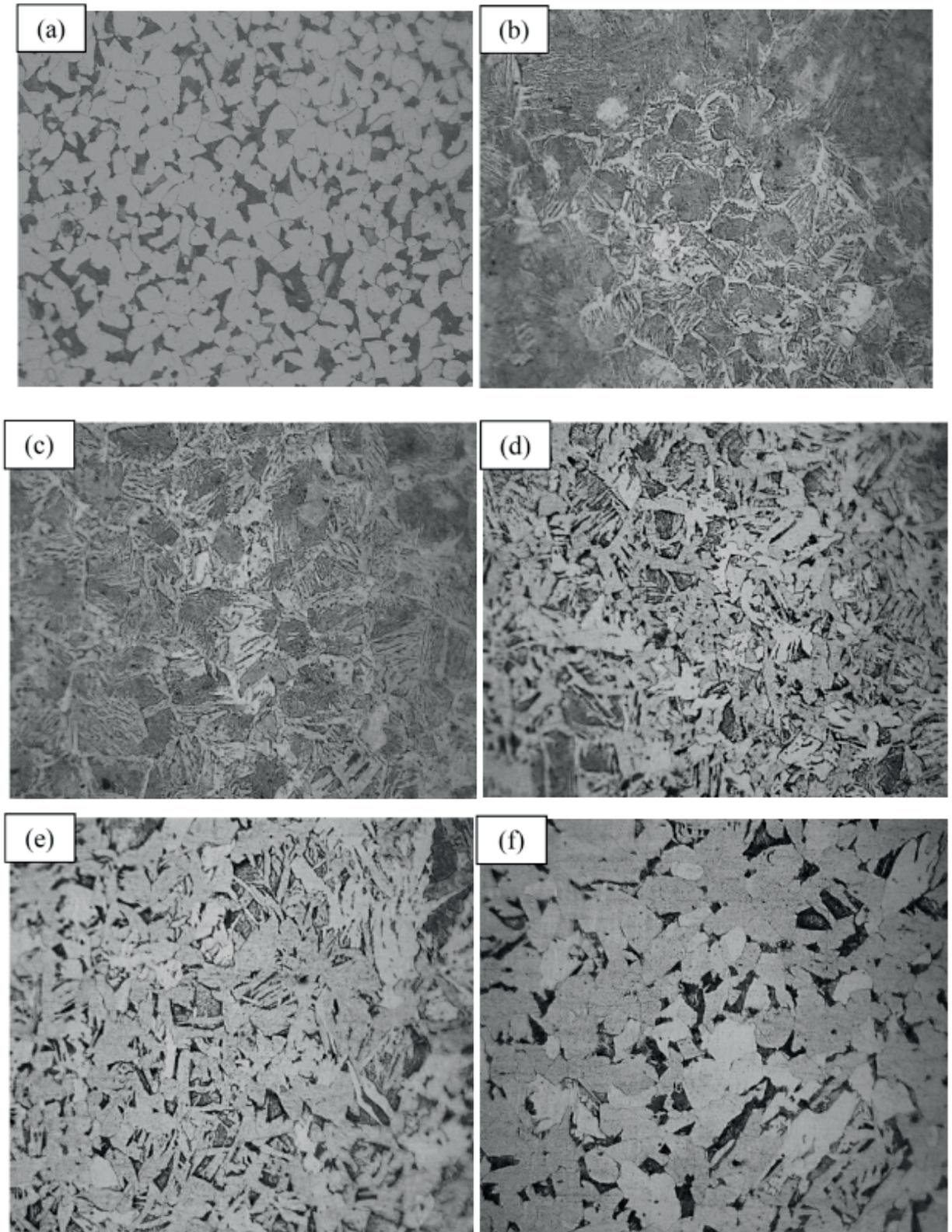


Figura 10: Microestruturas do CP Jominy do aço SAE 1020 para diferentes distâncias da base resfriada sob a ampliação de 750X. (a) Material sem tratamento térmico; (b) 3mm; (c) 5mm; (d) 10mm; (e) 15mm; (f) 20 mm.

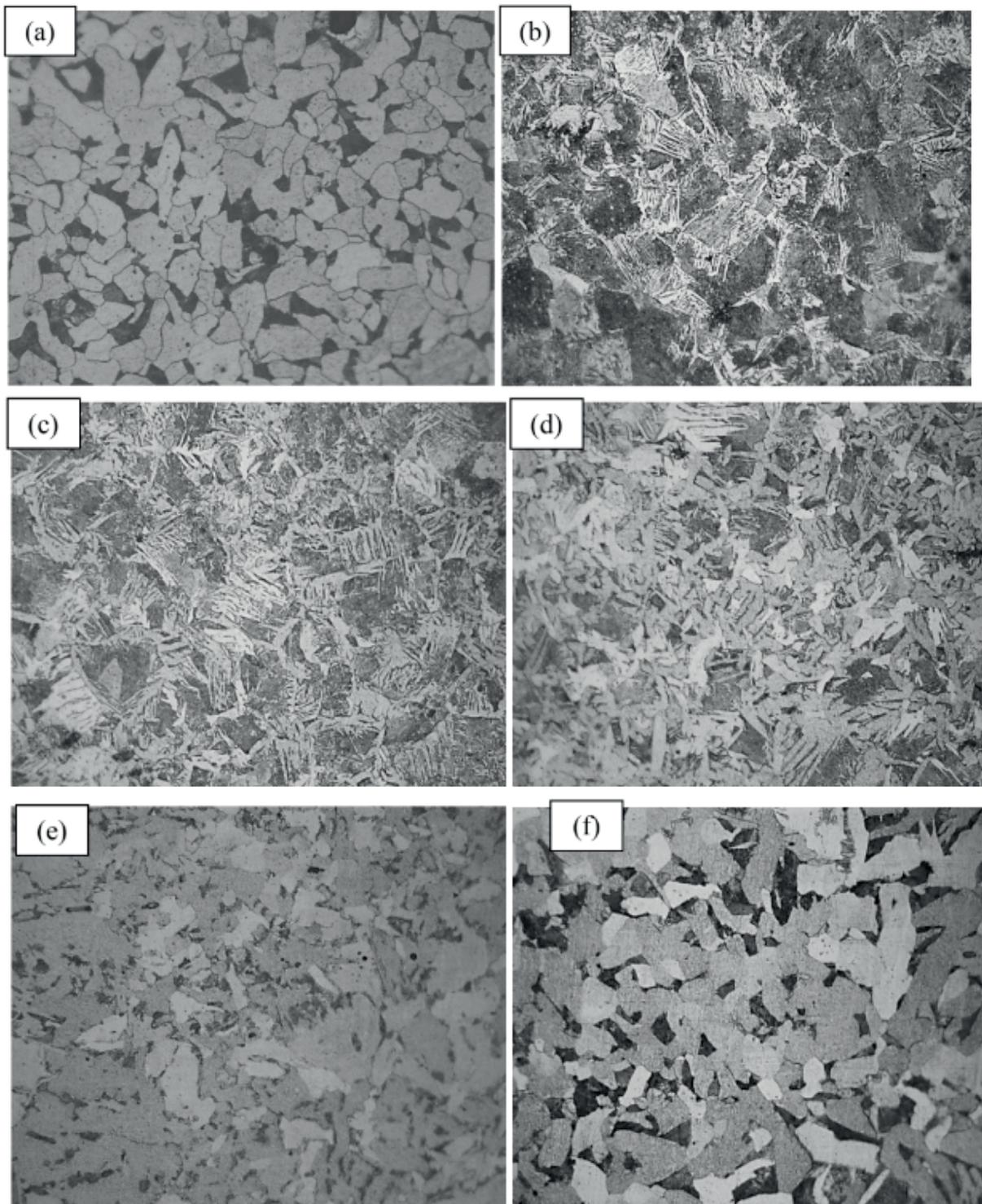


Figura 11: Microestruturas do CP Jominy do aço SAE 1045 para diferentes distâncias da base resfriada sob a ampliação de 750X. (a) Material sem tratamento térmico; (b) 3mm; (c) 5mm; (d) 10mm; (e) 15mm; (f) 20 mm.

#### 4 | CONCLUSÃO

O ensaio de temperabilidade Jominy demonstrou que com o aumento do teor de carbono na liga é possível elevar a resistência ao desgaste e a tenacidade do material de forma significativa, e ter um controle apurado dessas propriedades numa profundidade específica do material. Inicialmente, o aço SAE 1020 e o SAE 1045 apresentaram uma dureza de 18,8 e 22,4 HRC respectivamente, e com o teste foi possível verificar que

na região do subsídio arrefecido foi possível obter um salto nesta propriedade para 47 e 60HRC. Quanto às microestruturas, o SAE 1020 apresentou a presença da fase bainítica e da perlita em quantidade contínua pouco depois da amostra de teste Jominy e a porcentagem volumétrica da fase martensítica logo caiu ainda mais à medida que penetrou no material. Para SAE 1045, uma boa porcentagem da fase martensítica poderia ser mantida para uma maior profundidade no material com presença de bainita e perlita.

## REFERÊNCIAS

ASTM A255, Standard Test Methods for Determining Hardenability of Steel, 2010.

ASTM E112 – 96 **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size**, ASTM International, 2004.

ASTM–1382 **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic**, 2004.

ASTM E118 – **Standard Test Methods for Characterizing Duplex Grain Sizes**, ASTM International, 2004.

CHIAVERINE, V., **Aços e Ferros Fundidos**, 6ª edição, Associação Brasileira de Metais (ABM), São Paulo, 1988.

COLPAERT, Hurbertus., 2008, “**Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**”. 4. Edição. Editora Edgar Blücher. São Paulo – SP, Brasil.

DIAS, Felipe da Cruz. **Uso do software ImageJ para análise quantitativa de imagens de microestruturas de materiais**. 2008. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais na Área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

JACOT, A. et al. **Modelling of re-austenitization from the perlite structure in steel**. Acta Metallurgical. v.46, p.3949- 3962, 1998.

NEIS, Alexandro Edigio. **Determinação de tamanho de grão via software para análise de imagem e comparação com método manual**. 2009. 9 f. Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade do Vale Do Rio Dos Sinos.

REBECHI, João Guilherme. **Correlações numéricas entre taxas de resfriamento, microestruturas e propriedades mecânicas para o tratamento térmico do aço AISI/SAE 4140**. 2011. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas e de Materiais na Área de Concentração de Processos de Fabricação de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SOUZA, S. A., **Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos**. Editora Edgard Blucher. 1982.

SEIDEL, L. G. (01 de 06 de 2016). TEMPERABILIDADE DOS AÇOS 1020, 1045 E 4140. Fonte: webartigos.com.br: <https://www.webartigos.com/artigos/temperabilidade-dos-acos-1020-1045-e-4140/143091>

## ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA DISTÂNCIA ENTRE CAMADAS NA TÉCNICA DE RECONSTRUÇÃO 3D POR SEÇÃO SERIAL

### **Wesley Luiz da Silva Assis**

Universidade Federal Fluminense  
Volta Redonda – Rio de Janeiro

### **Talita Fonseca dos Prazeres**

Universidade Federal Fluminense  
Volta Redonda – Rio de Janeiro

### **Ana Beatriz Rodrigues de Andrade**

Universidade Federal Fluminense  
Volta Redonda – Rio de Janeiro

### **Douglas de Oliveira**

Universidade Federal Fluminense  
Volta Redonda – Rio de Janeiro

**RESUMO:** A caracterização em 3D vem ganhando grande importância junto as outras técnicas convencionais de análises metalográficas. O advento da computação impulsionou os desenvolvedores de softwares analisadores de imagem que possibilitam reconstruir e analisar as micrografias em três dimensões. Todavia, ainda não existe nenhum estudosistemáticossobreoserroscomputacionais intrínsecos ao processo de reconstrução microestrutural. O método estudado neste trabalho é o método do seccionamento em série seguido de reconstrução em 3D. Este trabalho estuda o efeito da quantidade de planos capturados a serem utilizados no processo de reconstrução 3D, na qualidade da microestrutura reconstruída. Neste estudo

foi utilizada uma microestrutura 3D virtual construída a partir de um processo de Poisson Voronoi. O processo de seccionamento em série foi aplicado nesta microestrutura simulada, logo após a separação dos planos que compõe a microestrutura, realizou-se a reconstrução. Ao final do trabalho foi possível observar que a quantidade de planos tem influência direta nas microestruturas reconstruídas em 3D. Em casos reduções de quantidade de planos mais severa, ocorreram até perdas completas de alguns grãos na microestrutura.

**PALAVRAS-CHAVE:** Seccionamento em série, reconstrução 3D, Poisson Voronoi, microestrutura 3D, caracterização 3D.

**ABSTRACT:** The 3D characterization has gained great importance as the other conventional techniques of metallographic analysis. The advent of computing has boosted image analysis software that enables the reconstruction and analysis of three-dimensional micrographs. There is no a systematic study about the computational errors intrinsic to the microstructural reconstruction process. The method studied in this work is the serial sectioning method of 3D reconstruction. This work studies the effect of the number of planes captured in 3D reconstruction processes on the quality of the reconstructed microstructure. In this work, a 3D virtual microstructure was constructed from

a Poisson Voronoi process. The serial sectioning process was applied in this simulated microstructure, just after the separation of the planes that make up a microstructure, a reconstruction was carried out. The work was able to observe the changes in the reconstructed microstructures in 3D. In cases of particle reductions of more severe planes, they were concluded based on some grains in the microstructure.

**KEYWORDS:** Serial sectioning, 3D reconstruction, Poisson Voronoi, 3D microstructure, 3D characterization.

## 1 | INTRODUÇÃO

Na caracterização dos materiais a estrutura é fator determinante de suas propriedades, que por sua vez, influem no desempenho em serviço dos materiais, o que resulta na relevância de seu estudo. Na avaliação tanto de microestruturas quanto macroestruturas de materiais metálicos, um dos problemas mais significativos se associa ao fato de técnicas analíticas disponíveis serem utilizadas para observação de seções bidimensionais de estruturas que são tridimensionais (Colpaert, 2008). Contudo, para o pleno entendimento da relação entre estrutura e propriedades, é fundamental que os pesquisadores de materiais compreendam a forma tridimensional da microestrutura (LANZAGORTA et al, 1998).

Nesse sentido, a reconstrução microestrutural em três dimensões fornece informação mais precisa em relação a morfologia do material (Cerqueira et al, 2015). A informação completa de espaço contida em imagens tridimensionais permite, dentre outras, estimativas de tamanho de partícula sem pressupostos de forma, análise direcional detalhada e percepções sobre a conectividade tridimensional em uma estrutura (Ohser; Schladitz, 2009). O seccionamento em série de seções microestruturais em duas dimensões, com reconstrução e visualização assistida por computador, tem sido cada vez mais utilizado como técnica para a visualização tridimensional de microestruturas (Sidhu; Chawla, 2004).

Basicamente, o método de seccionamento em série compreende a obtenção de uma série de imagens de caracterização bidimensional de uma microestrutura, a partir de seções planas da superfície de uma amostra onde, idealmente, uma profundidade constante de remoção de material ocorre a cada seção, ou seja, há um decréscimo em espessura a cada seccionamento. Em seguida, programas de computador são utilizados para construir uma matriz em 3D a partir da série de arquivos de dados de caracterização coletados em 2D, que podem ser posteriormente renderizados como uma imagem ou analisados para parâmetros morfológicos ou topológicos (Uchic, 2011).

A técnica pode ser realizada manualmente com equipamento de laboratório padrão, mas tem por desvantagem o fato de destruir o volume da amostra examinada durante a sequência de coleta de dados (Uchic; Groeber; Rollett, 2011). Acaba também

por ser um processo demorado na criação das imagens bidimensionais, devido ao volume necessário para se criar uma imagem tridimensional. Um aspecto essencial na aplicação da técnica está associada a quantidade do material que é retirada a cada seccionamento, que deve ser cuidadosamente controlada para reduzir a variabilidade e garantir consistência no processo (Barry, 2008). A cada remoção de material, incorre-se uma distância entre as seções. Sendo assim, este estudo propõe o estudo da influência da distância entre as seções na aplicação do método de seccionamento em série, visto ser um aspecto imprescindível à uma reconstrução confiável.

## 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Método de seccionamento em série

Conceitualmente o método é simples, sendo realizado iterativamente até o término do experimento (Uchic, 2011). Segundo Baldissera et al (2007), o processo consiste em obter uma imagem em microscópio de uma região do plano da microestrutura, com posterior polimento da amostra para retirada de pequenas camadas da mesma. Em seguida, novas imagens são obtidas, dos planos localizados exatamente abaixo dos planos anteriores. O procedimento é então realizado repetidas vezes para gerar uma pilha de seções que poderá ser renderizada para a visualização de uma microestrutura em 3D.

A Figura 1 ilustra as seções transversais para reprodução de uma forma esférica em três dimensões. De acordo com Alkemper e Voorhees (2001) são necessárias de 50 a 150 seções transversais para obtenção de uma boa informação de forma, e a preparação de uma única amostra pode levar semanas; porém, já existem técnicas que permitem a obtenção de 20 seções por hora. E, segundo os autores, um dos problemas associados a este método é garantir que a distância entre duas seções seja conhecida com precisão. Outras dificuldades estão relacionadas ao alinhamento das imagens em relação ao deslocamento e inclinação horizontal e ao tempo despendido no processo.

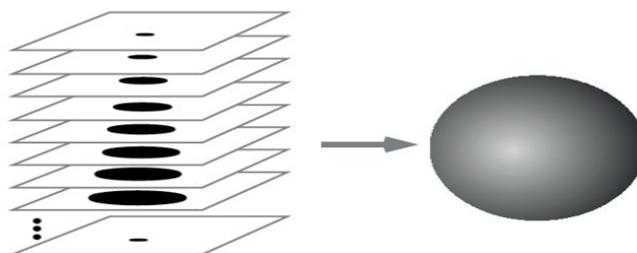


Figura 1: Seções transversais usadas para reconstruir uma forma em 3D.

Fonte: Alkemper; Voorhees, 2001.

## 2.2 Reconstrução microestrutural em 3D

Com o avanço das tecnologias e a transição para imagens digitais, os microscopistas tem manifestado uma necessidade ainda maior de programas computacionais capazes de organizar grandes quantidades de dados de imagem de seção serial, ao mesmo tempo que em facilitam medidas quantitativas e a visualização da estrutura em três dimensões (Fiala, 2005). A técnica de reconstrução microestrutural tridimensional permite visualizar as interconectividades, a morfologia, o tamanho e as distribuições espaciais de grãos e precipitados de qualquer perspectiva, com a possibilidade de retirada de qualquer porção do volume reconstruído com o intuito de facilitar a observação das áreas de interesse (FREITAS, 2008). A Figura 2 ilustra um volume de microestrutura reconstruída a partir do método de seccionamento em série e destaca um grão da mesma.

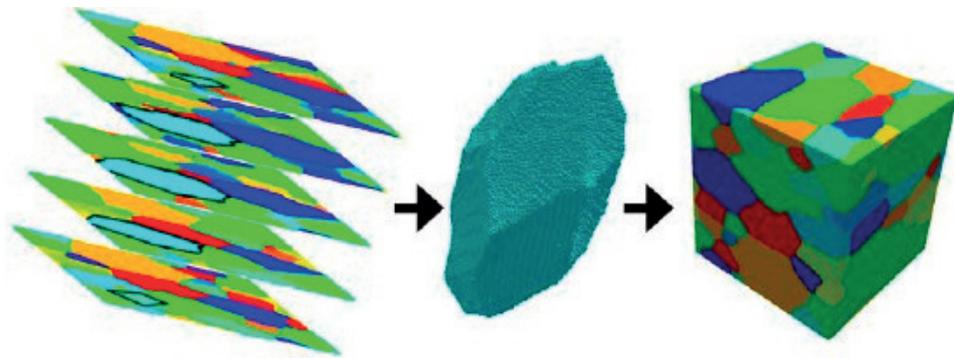


Figura 2: Seções transversais usadas para reconstruir uma forma em 3D.

Fonte: Alkemper; Voorhees, 2001.

Para Ghosh, Bhandari e Groeber (2008), é essencial que os modelos microestruturais sejam desenvolvidos com informações tridimensionais detalhadas. De acordo com os autores, modelos que envolvem extrapolações estatísticas de imagens de superfície ou de seção em 2D e os modelos morfologicamente “precisos” de reconstrução 3D de dados de seção serial gerados por FIB-SEM (Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscope), que são métodos de reconstrução geralmente de natureza destrutiva, têm recebido considerável atenção.

Outros métodos de reconstrução em 3D incluem técnicas baseadas em ultra-som ou suas variantes, como microscopia acústica ou ultra-som a laser, que dependem de boas propriedades de reflexão e têm aplicação limitada em metais. Já os métodos de tomografia computadorizada de raios-X são largamente empregados na geração de modelos sólidos em 3D, mas geralmente deficientes na obtenção da resolução desejada para o estudo detalhado de metais policristalinos (Ghosh; Bhandari; Groeber, 2008).

### 3 | PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

Inicialmente gerou-se uma microestrutura virtual por simulação computacional. O processo de nucleação e crescimento de um material metálico puro genérico foi simulado pelo método do Cone Causal desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Núcleo de Modelamento Microestrutural da Universidade Federal Fluminense. O modelo utilizado simula a reação de recristalização dos metais em estado sólido, e já foi validado e teve seus resultados em revistas internacionais e anais de congressos (Fonseca et al, 2018 e Alves et al, 2017). A microestrutura é formada por uma malha cúbica de  $200^3$  células totais em seu domínio. Dentro deste volume de controle discreto existem um total de 300 núcleos, que ao final da simulação computacional se tornaram grãos. Os grãos possuem formatos de poliedros de Voronoi devido a velocidade constante de crescimento e distribuição espacial aleatória. Estes parâmetros foram escolhidos devido aos bons resultados já obtidos e publicados em trabalhos prévios (Fonseca et al, 2018 e Alves et al, 2018).

Depois de ter a microestrutura simulada foi gerado um gráfico de visualização da mesma em 3D a partir do programa Tecplot 360®. No mesmo programa gerou-se as fatias em duas dimensões (plano XY) imagens (micrografias em cada plano na direção Z, para aplicar futuramente a técnica de reconstrução 3D via serial section.

A partir das micrografias, o próximo passo do experimento computacional foi realizar a reconstrução em 3D dos planos segmentados. Foram gerados 200 planos no total, todos extraídos da matriz original com auxílio do programa TecPlot306 ®. O valor 200 foi escolhido, porque é o máximo de planos que poderia ser gerado a partir da matriz virtual obtida por simulação computacional, uma vez que ela possui 200 pontos discretos em cada direção. Foram realizados cinco processos de reconstrução 3D com esta matriz. Variou-se o número de planos utilizados durante cada processo de reconstrução. No primeiro experimento foi utilizado o número máximo de planos, ou seja, 200. No segundo experimento utilizado somente 50% dos planos totais. E no terceiro experimento foram utilizados 25% dos planos totais, no quarto e no quinto, 12,5 e 6,25% dos planos totais respectivamente. A ideia foi reduzir sempre pela metade o número de planos na direção Z nas reconstruções subsequentes a primeira. Para a realização do processo de reconstrução em 3D, foi utilizado o programa ImageJ e o plugin Volume Viewer.

### 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 3 é a representação da microestrutura original gerada pela simulação computacional contendo os seus oito milhões de nós e visualizada a partir do programa de representação gráfica TecPlot 360 ®.

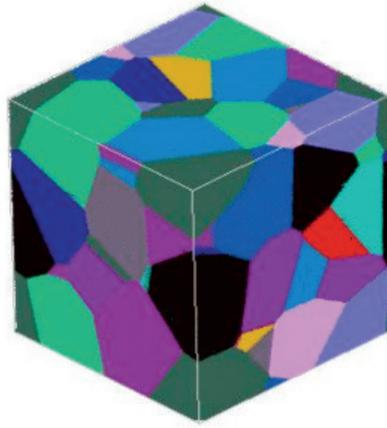


Figura 3 Imagem da microestrutura em 3D contendo  $200^3$  pontos em uma matriz cúbica.

Como foi dito na metodologia, em cada experimento computacional foi reduzido o número de planos (XY) para se realizar o processo de reconstrução em 3D. Na Figura 4 da representação “4 (a)” até a “4 (e)” observa-se uma queda na altura da microestrutura. O número de planos para a reconstrução em 3D foi reduzido pela metade em cada experimento numérico.

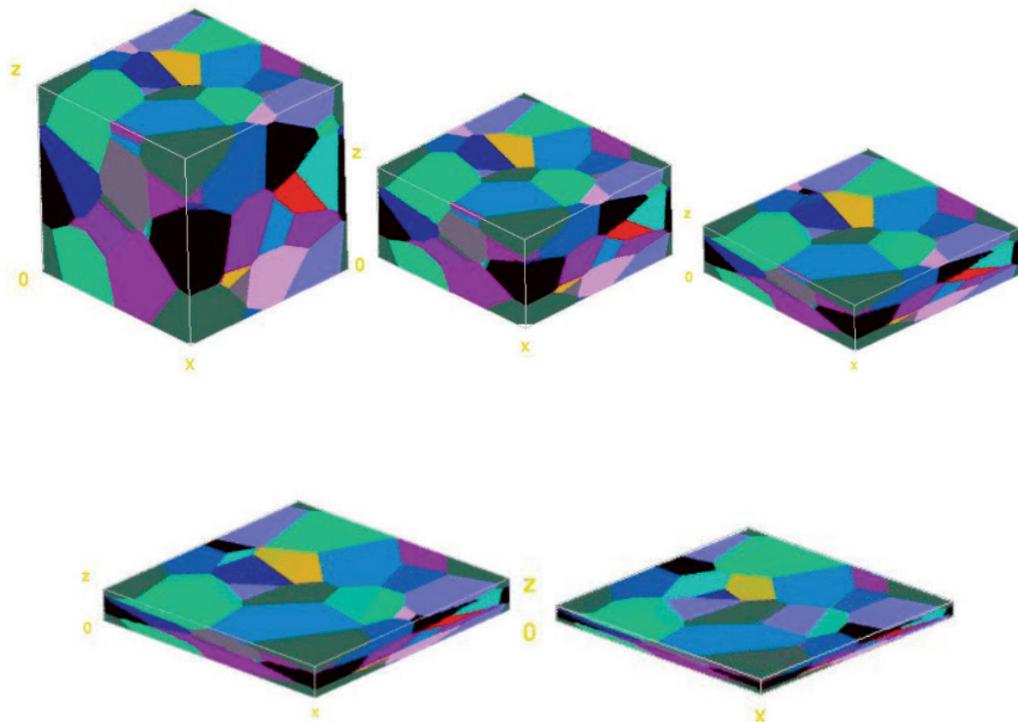


Figura 4 Microestrutura reconstruída em 3D com 100

A sequência de imagens na Figura 4 apresenta a redução de altura da microestrutura devido ao método utilizado. Foi realizada uma simples reconstrução com os planos disponíveis em cada experimento. O achatamento dos grãos ocorre, porque o volume de cada grão vai ser composto por um número de planos menor que na microestrutura original. A sequência de imagens da Figura 5 representa os mesmos experimentos da Figura 4, todavia, nas imagens da Figura 5 foram utilizados os preenchimentos dos

planos extraídos pela técnica de repetição dos planos superiores, até preencher os espaços vazios deixados entre dois planos.

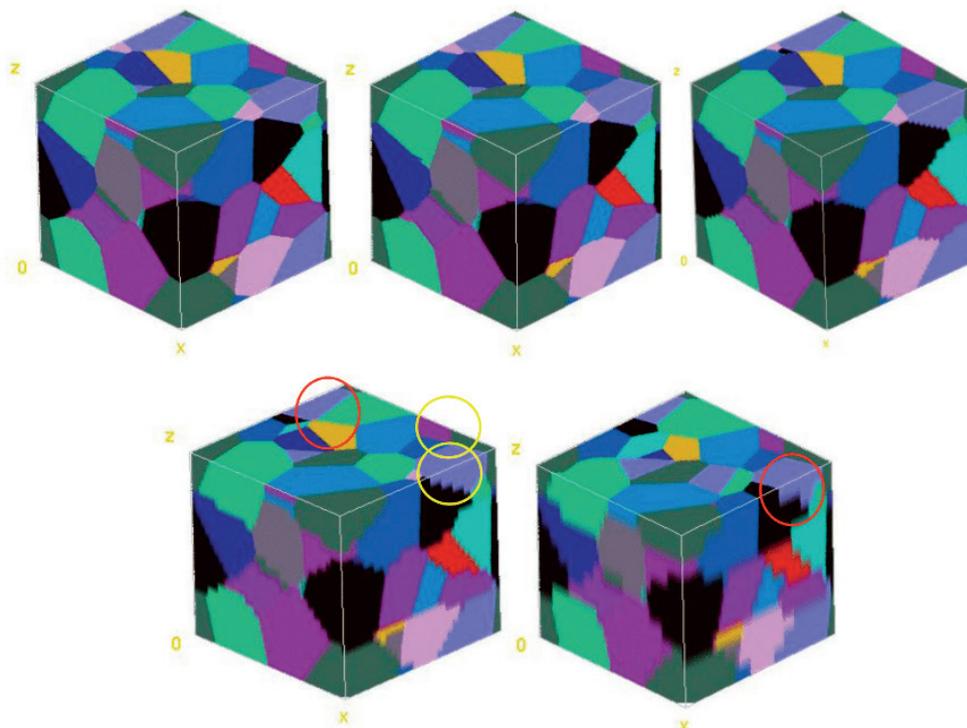


Figura 5 Microestrutura reconstruída em 3D com 200 planos

Observa-se uma queda de resolução da microestrutura reconstruída, de acordo com a diminuição do número de planos totais utilizados na reconstrução. Os dois métodos de reconstrução por *serial section* são importantes, porém, são muito sensíveis a redução do número de planos. Na figura 5 (e) foi destacada por um círculo vermelho um grão que perdeu totalmente a sua geometria inicial. Na figura 5 (e) também foi destacada por um círculo amarelo, um grão que sumiu completamente (grão rosa).

## 5 | CONCLUSÕES

A partir do experimento computacional foi possível observar que quanto menos planos são utilizados menor é a fidelidade geométrica dos grãos.

O achatamento dos grãos se torna visível a medida que se aumenta a distância entre os planos no eixo Z sem usar a correção de preenchimento do espaço entre planos.

Alguns grãos são completamente omitidos quando se utiliza uma distância muito grande entre os planos.

O estudo foi qualitativo, todavia mostra a grande importância de se escolher um grande número de seções 2D para realizar o processo de reconstrução 3D.

## REFERÊNCIAS

- ALKEMPER, J.; VOORHEES, P.W. **Quantitative serial sectioning analysis**. Journal of Microscopy, v. 201, Pt 3, pp. 388-394, march 2001.
- ALVES, ANDRÉ L.M.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. **Computer simulation of sequential transformations**. ACTA MATERIALIA, v. 126, p. 451-468, 2017
- ALVES, ANDRÉ LUIZ MORAES; DA FONSECA, GUILHERME DIAS; DA COSTA, MARCOS FELIPE BRAGA ; ASSIS, W. L. S. ; RIOS, P. R. . **Evolution of Individual Grains in 3d Microstructure Generated by Computational Simulation of Transformations Involving Two Phases**. MATERIALS SCIENCE FORUM (ONLINE), v. 930, p. 305-310, 2018.
- BALDISSERA, M. R.; ASSIS, W. L. S; FREITAS, A. F. P.; RIOS, P. R. **Simulação do processo de reconstrução em três dimensões**. 62º Congresso Anual da ABM, Vitória - ES, 23 a 27 de julho de 2007.
- BARRY, E. P. **Three-dimensional reconstruction of microstructures in  $\alpha + \beta$  titanium alloys**. Thesis. Graduate School of The Ohio State University, 2008.
- COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2008.
- CERQUEIRA, F. A.; NISHIKAWA, A. S.; GUESSER, W. L.; AZEVEDO, C. R. F. **Three-dimensional reconstruction of compacted graphite in vermicular cast iron by manual serial sectioning**. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 68 (3), pp. 307-312, jul./sep., 2015.
- FIALA, J. C. **Reconstruct: a free editor for serial section microscopy**. Journal of Microscopy, v. 218, Pt 1, 52–61, april 2005.
- FONSECA, GUILHERME DIAS ; ALVES, ANDRÉ LUIZ MORAES ; DA COSTA, MARCOS FELIPE BRAGA ; LYRIO, MARIANA SIZENANDO ; ASSIS, W. L. S. ; RIOS, P. R. **Modeling and Simulation of Nucleation and Growth Transformations with Nucleation on Interfaces of Kelvin Polihedra Network**. MATERIALS SCIENCE FORUM (ONLINE), v. 930, p. 299-304, 2018.
- FONSECA, GUILHERME DIAS DA ; SIQUEIRA, FELIPE DA SILVA ; ALVES, ANDRÉ LUIZ MORAES ; ASSIS, W. L. S. ; RIOS, P. R. **Microstructural descriptors to characterize computer simulated microstructures generated by nucleation on a Kelvin polyhedra network**. Journal of Materials Research and Technology-JMR&T, v. 7, p. 337-341, 2018.
- FREITAS, A. F. P. **Metalografia quantitativa tridimensional dos ferros fundidos nodular e cinzento**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense. 2008.
- GHOSH, S.; BHANDARI, Y.; GROEBER, M. **CAD-based reconstruction of 3D polycrystalline alloy microstructures from FIB generated serial sections**. Computer-Aided Design 40, pp. 293–310, 2008.
- LANZAGORTA, M.; KRAL, M. V.; SWAN II, J. E.; SPANOS, G.; ROSENBERG, R.; KUO, E. **Three-dimensional visualization of microstructures**. 1998.
- OHSER, J.; SCHLADITZ, K. **3D images of materials structures: Processing and analysis**. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
- SIDHU, R.S.; CHAWLA, N. **Three-dimensional microstructure characterization of Ag3Sn intermetallics in Sn-rich solder by serial sectioning**. Materials Characterization 52, pp. 225– 230, 2004.
- UCHIC, M. D.; GROEBER, M. A.; ROLLETT, A. D. **Automated serial sectioning methods for rapid collection of 3D microstructure data**. JOM, v. 63, pp. 25-29, 2011.
- UCHIC, M. D. **Serial sectioning methods for generating 3d characterization data of grain and precipitate-scale microstructures**. Computational Methods for Microstructure-Property Relationships, pp. 31-52, 2011.

## **SOBRE OS ORGANIZADORES**

**Henrique Ajuz Holzmann** - Professor assistente da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Graduação em Tecnologia em Fabricação Mecânica e Engenharia Mecânica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Mestre em Engenharia de Produção pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Doutorando em Engenharia e Ciência dos Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Trabalha com os temas: Revestimentos resistentes a corrosão, Soldagem e Caracterização de revestimentos soldados.

**Ricardo Vinicius Bubna Biscaia** - Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Graduado em Engenharia Mecânica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Doutorando em Engenharia de Produção pela UTFPR. Trabalha com os temas: análise microestrutural e de microdureza de ferramentas de usinagem, modelo de referência e processo de desenvolvimento de produto e gestão da manutenção.

Agência Brasileira do ISBN  
ISBN 978-85-7247-235-7



9 788572 472357