



A Aplicação do Conhecimento Científico nas Engenharias

Marcia Regina Werner Schneider Abdala
(Organizadora)

 **Atena**
Editora
Ano 2019

Marcia Regina Werner Schneider Abdala
(Organizadora)

A Aplicação do Conhecimento Científico nas Engenharias

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Natália Sandrini e Lorena Prestes

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)

A642 A aplicação do conhecimento científico nas engenharias [recurso eletrônico] / Organizadora Marcia Regina Werner Schneider Abdala. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. – (A Aplicação do Conhecimento Científico nas Engenharias; v. 1)

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-85-7247-244-9

DOI 10.22533/at.ed.449190404

1. Engenharia – Pesquisa – Brasil. 2. Inovação. I. Abdala, Marcia Regina Werner Schneider. II. Série.

CDD 620.0072

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

APRESENTAÇÃO

O conhecimento científico é extremamente importante na vida do ser humano e da sociedade, pois possibilita entender como as coisas funcionam ao invés de apenas aceita-las passivamente. Mediante o conhecimento científico é possível provar muitas coisas, já que busca a veracidade através da comprovação.

Sendo produzido pela investigação científica através de seus procedimentos, surge da necessidade de encontrar soluções para problemas de ordem prática da vida diária e para fornecer explicações sistemáticas que possam ser testadas e criticadas através de provas. Por meio dessa investigação, obtêm-se enunciados, leis, teorias que explicam a ocorrência de fatos e fenômenos associados a um determinado problema, sendo possível assim encontrar soluções ou, até mesmo, construir novas leis e teorias.

Possibilitar o acesso ao conhecimento científico é de suma importância para a evolução da sociedade e do ser humano em si, pois através dele adquirem-se novos pontos de vista, conceitos, técnicas, procedimentos e ferramentas, proporcionando o avanço na construção do saber em uma área do conhecimento.

Na engenharia evidencia-se a relevância do conhecimento científico, pois o seu desenvolvimento está diretamente relacionado com o progresso e disseminação deste conhecimento.

Neste sentido, este E-book, composto por dois volumes, possibilita o acesso as mais recentes pesquisas desenvolvidas na área de Engenharia, demonstrando a importância do conhecimento científico para a transformação social e tecnológica da sociedade.

Boa leitura!

Marcia Regina Werner Schneider Abdala

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
DESENVOLVIMENTO DE ARCABOUÇOS DE PLGA E PLDLA COM POROS INTERCONECTADOS DIRECIONADOS PARA ENSAIOS DE CULTURA DE CÉLULAS ÓSSEAS	
Joelen Osmari Silva Anna Maria Gouvea Melero Juliana Almeida Domingues Adriana Motta de Menezes Moema de Alencar Hausen Daniel Komatsu Vagner Roberto Botaro Eliana Aparecida de Rezende Duek	
DOI 10.22533/at.ed.4491904041	
CAPÍTULO 2	12
ENSAIOS IN VITRO E IN VIVO DE <i>SCAFFOLDS</i> DE PLGA INCORPORADOS COM ÓLEO-RESINA DO GÊNERO COPAIFERA SSP. PARA REPARAÇÃO DE TECIDOS	
Ana Luiza Garcia Massaguer Millás João Vinícios Wirbitzki da Silveira Rodrigo Barbosa de Souza Maria Beatriz Puzzi Edison Bittencourt Ivan Hong Jun Koh	
DOI 10.22533/at.ed.4491904042	
CAPÍTULO 3	26
MEMBRANAS MICROFIBROSAS DE POLI (L-ÁCIDO LÁCTICO) (PLLA) PARA REPARO ÓSSEO	
Bárbara Etruri Ciocca	
DOI 10.22533/at.ed.4491904043	
CAPÍTULO 4	32
ESTUDO DO POTENCIAL MICROBIOLÓGICO DE NANOCRISTAIS HÍBRIDOS DE ZnO DOPADOS COM AgO	
Ellen Quirino de Sousa Lucas do Nascimento Tavares Caio César Dias Resende Lorraine Braga Ferreira Carlos José Soares Anielle Christine Almeida Silva Luís Ricardo Goulart Filho Letícia de Souza Castro Filice	
DOI 10.22533/at.ed.4491904044	
CAPÍTULO 5	42
PROCESSAMENTO DE LIGAS Mg-Zn-Ca PARA USO EM IMPLANTES CIRÚRGICOS UTILIZANDO A TÉCNICA DE METALURGIA DO PÓ	
Jorge Alberto de Medeiros Carvalho José Adilson Castro Alexandre Antunes Ribeiro	
DOI 10.22533/at.ed.4491904045	

CAPÍTULO 6 54

“VIABILIDADE DO USO DE CASCAS DE OVOS NA SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA UTILIZANDO O MÉTODO SOL-GEL

Marilza Sampaio Aguilar
José Brant de Campos
Marcelo Vitor Ferreira Machado
Francisco José Moura
Suzana Bottega Peripolli
Vitor Santos Ramos
Adilson Claudio Quizunda
Marla Karolyne dos Santos Horta

DOI 10.22533/at.ed.4491904046

CAPÍTULO 7 63

ESTUDO DA VELOCIDADE DE ADIÇÃO DOS REAGENTES NA SÍNTESE DE HIDROXIAPATITA PELO MÉTODO SOL-GEL UTILIZANDO CASCAS DE OVOS DE GALINHA COMO PRECURSORES

Marilza Sampaio Aguilar
José Brant de Campos
Marcelo Vitor Ferreira Machado
Francisco José Moura
Suzana Bottega Peripolli
Vitor Santos Ramos
Adilson Claudio Quizunda
Marla Karolyne dos Santos Horta

DOI 10.22533/at.ed.4491904047

CAPÍTULO 8 70

MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS EM HIDROXIAPATITA SINTETIZADA PELO MÉTODO SOL-GEL UTILIZANDO A CASCA DO OVO DE GALINHA COMO PRECURSOR

Marilza Sampaio Aguilar
José Brant de Campos
Marcelo Vitor Ferreira Machado
Francisco José Moura
Suzana Bottega Peripolli
Vitor Santos Ramos
Adilson Claudio Quizunda
Marla Karolyne dos Santos Horta

DOI 10.22533/at.ed.4491904048

CAPÍTULO 9 86

ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE CORROSÃO DE ARMADURAS DE CONCRETO ARMADO SUBMETIDAS ÀS AÇÕES DE CLORETOS E DE CARBONATAÇÃO

Wanessa Souza de Lima
Marcelo Lima Silva
Fuad Carlos Zarzar Júnior
Romilde Almeida de Oliveira

DOI 10.22533/at.ed.4491904049

CAPÍTULO 10 105

ANÁLISE DA CORROSÃO DE BARRAS NO CONCRETO ARMADO E PREVISÃO DE VIDA ÚTIL POR MEIO DE MODELO COMPUTACIONAL

Wanessa Souza de Lima
Romilde Almeida de Oliveira

DOI 10.22533/at.ed.44919040410

CAPÍTULO 11	124
ARGAMASSAS DE REJUNTE EXPOSTAS AOS CICLOS DE MOLHAGEM E SECAGEM	
Valéria Costa de Oliveira	
Emílio Gabriel Freire dos Santos	
Rafael Alves de Oliveira	
Júlia Silva Maia	
DOI 10.22533/at.ed.44919040411	
CAPÍTULO 12	136
ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DO CONCRETO DE ALTO DESEMPENHO (CAD) QUANDO SUBMETIDO A TEMPERATURAS ELEVADAS	
Klayne Kattiley dos Santos Silva	
Amâncio da Cruz Filgueira Filho	
Emerson Fernandes da Silva Alves	
Fernando Artur Nogueira Silva	
DOI 10.22533/at.ed.44919040413	
CAPÍTULO 13	151
COMPORTAMENTO DO CONCRETO EM RELAÇÃO AO ATAQUE QUÍMICO POR SULFATOS	
Amanda Gabriela Dias Maranhão	
Fuad Carlos Zarzar Júnior	
Romilde Almeida de Oliveira	
DOI 10.22533/at.ed.44919040414	
CAPÍTULO 14	162
DURABILIDADE DE ESTRUTURAS CIMENTÍCIAS SUBMETIDAS A ATAQUES DE ÍONS SULFATOS	
Artur Buarque Luna Silva	
Fuad Carlos Zarzar Júnior	
Romilde Almeida de Oliveira	
DOI 10.22533/at.ed.44919040415	
CAPÍTULO 15	170
SUGARCANE BAGASSE ASH INTO SILICON PRODUCTS	
Angel Fidel Vilche Pena	
Agda Eunice de Souza	
Silvio Rainho Teixeira	
DOI 10.22533/at.ed.44919040416	
CAPÍTULO 16	177
ENSAIO NÃO DESTRUTIVO BASEADO NA INTERAÇÃO DE LINHAS DE CAMPO MAGNÉTICO PARA O ACOMPANHAMENTO DA PERDA DE MASSA EM MATERIAIS METÁLICOS	
David Domingos Soares da Silva	
Franklin Lacerda de Araújo Fonseca Júnior	
Alysson Domingos Silvestre	
DOI 10.22533/at.ed.44919040417	
CAPÍTULO 17	183
ANÁLISE TÉCNICA DE IMPLANTAÇÃO DE UM SISTEMA DE ENERGIA SOLAR RESIDENCIAL OFF-GRID NA ZONA URBANA DE FORTALEZA-CE	
Francisco Jeandson Rodrigues da Silva	
Cauli Guray Melo Freitas	
Fellipe Souto Soares	
Douglas Aurélio Carvalho Costa	

Obed Leite Vieira

DOI 10.22533/at.ed.44919040418

CAPÍTULO 18 197

RECREIAÇÃO DO EXPERIMENTO DE HERTZ

Camila Alice Silva Santos

Cláudia Timóteo de Oliveira Rufino

Denikson Figueiredo de Vasconcelos

Ericveiber Lima Dias Clemente

Gustavo Henrique Mathias de Lima

DOI 10.22533/at.ed.44919040419

CAPÍTULO 19 205

UTILIZAÇÃO DA SEQUÊNCIA DE SOLDAGEM PARA CONTROLE DO NÍVEL DE PLANICIDADE DE UM ITEM SOLDADO UTILIZADO EM UM EQUIPAMENTO AGRÍCOLA

Alex Sandro Fausto dos Santos

Eduardo Carlos Mota

DOI 10.22533/at.ed.44919040420

SOBRE A ORGANIZADORA..... 219

DESENVOLVIMENTO DE ARCABOUÇOS DE PLGA E PLDLA COM POROS INTERCONECTADOS DIRECIONADOS PARA ENSAIOS DE CULTURA DE CÉLULAS ÓSSEAS

Joelen Osmari Silva

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar
Sorocaba - São Paulo

Anna Maria Gouvea Melero

Universidade Federal de Ouro Preto - REDEMAT -
Ouro Preto - Minas Gerais

Juliana Almeida Domingues

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de
Biologia - UNICAMP, Campinas - São Paulo

Adriana Motta de Menezes

Pontifícia Universidade Católica de São Paulo
- PUC, Faculdade de Ciências Médicas e da
Saúde, Laboratório de Biomateriais, Sorocaba -
São Paulo

Moema de Alencar Hausen

Pontifícia Universidade Católica de São Paulo
- PUC, Faculdade de Ciências Médicas e da
Saúde, Laboratório de Biomateriais, Sorocaba -
São Paulo

Daniel Komatsu

Pontifícia Universidade Católica de São Paulo
- PUC, Faculdade de Ciências Médicas e da
Saúde, Laboratório de Biomateriais, Sorocaba -
São Paulo

Vagner Roberto Botaro

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar
Sorocaba - São Paulo

Eliana Aparecida de Rezende Duek

Pontifícia Universidade Católica de São Paulo
- PUC, Faculdade de Ciências Médicas e da
Saúde, Laboratório de Biomateriais, Sorocaba -
São Paulo

RESUMO: Os avanços das ciências médicas e dos materiais possibilitam o desenvolvimento de materiais capazes de regenerar tecidos, auxiliando no avanço tecnológico dos biomateriais e favorecendo a interdisciplinaridade, que como consequência, passa a ser a principal ferramenta para a produção de novos biomateriais para pesquisas em engenharia tecidual. Desta forma, este trabalho visa obter arcabouços de PLDLA e PLGA com poros interconectados a partir do processo de liofilização, para serem utilizados para ensaios de cultura de células ósseas. A partir dos resultados obtidos, verificou-se que ambos materiais podem ser utilizados como biomaterial para engenharia tecidual óssea. O arcabouços de PLDLA e PLGA foram obtidos com viabilidade celular satisfatória, cuja avaliação pode ser feita a partir da morfologia celular dos osteoblastos aderidos nos arcabouços. Provavelmente há poros interconectados, atingindo assim o objetivo inicial. Outros ensaios estão sendo realizados para possível publicação desse trabalho e principalmente para atender as novas aplicações desses arcabouços.

PALAVRAS-CHAVE: PLDLA, PLGA, Células osteoblásticas, Poros interconectados.

ABSTRACT: The advances of medical sciences and of the materials makes possible the development of materials that are able to

regenerate tissues, assisting the technologic advance of the biomaterials and favoring the interdisciplinarity that, as consequence, becomes the main tool to the production of new biomaterials for researches in tissue engineering. From this way, this work aims to obtain PLDLA and PLGA frameworks with interconnected pores from the Freeze-drying process to be used as bone cells culture tests. From the obtained results, was verified that both materials can be used as biomaterials for bone tissue engineering. The PLDLA and PLGA frameworks were obtained with satisfactory cell viability, which evaluation can be made from cellular morphology of adhered osteoblasts in the frameworks. Probably, there are interconnected pores reaching, thus, the initial aim. Another tests are being realized to possible publication of this work and, mainly, to attend the new applications of this frameworks.

KEYWORDS: PLDLA, PLGA, Osteoblastic cells, Interconnected pores.

1 | INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento de inúmeros materiais poliméricos para auxiliar nas demandas médicas, é possível observar diversas pesquisas na engenharia de tecidos que buscam novas técnicas para substituir ou restaurar tecidos danificados e para cultura celular, desenvolvendo então matrizes tridimensionais sintéticas que possam suportar atividades celulares cruciais, tais como ligação e proliferação celular e posterior formação de tecidos (J. LIU et al., 2016).

Para aplicação como arcabouço, diversos materiais estão sendo desenvolvidos, dentre eles o poli (L-ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA) e o poli (L-co-D, L ácido láctico) PLDLA, que pertencem a uma classe de poliésteres alifáticos sintéticos, chamados de poli (α -hidróxi ácidos), pois são biodegradáveis e biorreabsorvíveis (BARBANTI, S. H. et al., 2005).

Tanto para a fabricação de arcabouços direcionados à cultura de células ósseas, quanto para matrizes 3D para implantes, a arquitetura é fundamental para garantir compatibilidade e desenvolvimento celular, sendo necessário que o material seja biocompatível, e no caso de utilização *in vivo*, deve ser biorreabsorvível, osteocondutor e se possível, osteoindutor e com poros interconectados (SENGERS, B.G., et al., 2007) (BUCKLEY, C.T., O'KELLY, K.U., 2004).

O PLGA possui algumas vantagens sobre outros polímeros biorreabsorvíveis, como o poli (L-ácido láctico) PLLA, que requer menor tempo de degradação completa, sendo assim, esse copolímero apresenta probabilidade de reduzir reações adversas, que ocorrem muitas vezes através de fragmentos cristalinos liberados por polímeros com tempo de degradação excessivamente longo (BENDIX, 1998), assim, aplicações como liberação controlada de fármacos, suturas, aplicações em periodontia e regeneração guiada de tecido em contato com o osso são algumas das funções já confirmadas utilizando o PLGA (MOTTA; DUEK, 2007).

A estrutura química do PLGA apresenta melhor capacidade de reação de

hidrólise, pois possui em sua cadeia polimérica o mero proveniente do ácido glicólico, que é mais resistente ao ataque das moléculas de H_2O quando comparado ao PLLA por exemplo, que possui uma cadeia polimérica formada exclusivamente por meros provenientes do ácido láctico (BERGSMA et al., 1995). Outro fato importante, é que o PLLA apresenta aumento da cristalinidade durante o processo de degradação, o que pode gerar intensa resposta inflamatória (MESSIAS et al., 2014), além de apresentar estrutura amorfa e possuir características mecânicas semelhantes às do PLLA, mas sem o inconveniente de longos tempos de degradação e alta cristalinidade (MESSIAS et al., 2014).

O tamanho dos poros do material são de grande importância, pois a formação do tecido desejado *in vivo* depende diretamente deste parâmetro. Poros com tamanhos entre 10 e 75 μm apenas permitem a penetração de tecido fibroso, colaborando com a fixação mecânica de peças, mas não permite regeneração tecidual. Poros com tamanhos entre 75 e 100 μm resultam no crescimento de tecido osteóide e não mineralizado. Segundo Karageorgiou e Kaplan, o tamanho mínimo necessário para o crescimento de células ósseas é de 100 a 200 μm . Pesquisadores como Klawiter et al. e Whang et al., produziram materiais com poros de 5 μm que permitem a neovascularização, poros entre 5 e 15 μm são ideais para crescimento de fibroblastos, de 40 a 100 μm para crescimento da matriz osteóide e entre 100 e 350 μm para regeneração óssea, contudo, no presente estudo, verifica-se que houve um bom desenvolvimento de osteoblastos também com poros de 500 μm .

Uma estrutura com poros interconectados favorece a distribuição uniforme das células, o que é fundamental para obter um bom desenvolvimento celular e através da liofilização, é possível conseguir matrizes com alta porosidade. De acordo com Ma & Zhang, é possível conseguir extensas interconectividades nos poros controlando a estrutura do material através da temperatura de congelamento do sistema polímero/solvente e concentração do polímero na solução.

A liofilização é um processo que tem sido amplamente utilizado para fabricação de materiais cuja aplicação será em cultura celular ou regeneração óssea. Tal processo consiste em remover o solvente ou o meio de suspensão do material, cristalizando-os a baixas temperaturas e após são sublimados diretamente do estado sólido para a fase vapor sob vácuo constante. Assim, devido à sublimação dos cristais que resulta em espaços vazios, é possível gerar poros, contudo, preservando as características originais do material (Oetjen et al., 2004; Abdelwahed et al., 2006).

Por esse motivo, o objetivo principal deste trabalho é não só conhecer as características biocompatíveis do PLDLA, como também obter um arcabouço com poros interconectados tanto com o PLDLA como com o PLGA, utilizando sacarose e liofilização.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção dos arcabouços de PLDLA e PLGA

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados poli(L-ácido láctico-co-D,L ácido láctico) - PLDLA 70/30 ($M_w = 275.000 \text{ g/mol}$) sintetizado conforme descrito por Motta e Duek et al (MOTTA; DUEK, 2007) e poli(ácido láctico-co-ácido glicólico) - PLGA 80/20 ($M_w = 17.819 \text{ g/mol}$) sintetizado conforme descrito por Motta e Duek (MOTTA; DUEK, 2006), em contato com células osteoblásticas de calota craniana de ratos *Wistar*. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi confeccionar arcabouços de PLGA e PLDLA interconectados, utilizando a técnica de evaporação de solvente com adição de 70% (w/v) de sacarose com granulometria aproximada de $500\mu\text{m}$. Posteriormente as amostras foram liofilizadas com o intuito de interconectar os poros dos materiais e durante ensaio de cultura celular, verificar se as células se proliferam dentro dos poros ou apenas na superfície dos arcabouços. Após a liofilização, as amostras foram lavadas com dois banhos de PVA 1% e em água destilada para a retirada da sacarose.

2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Antes da microscopia, devido à natureza orgânica das amostras, estas foram metalizadas com plasma de ouro e paládio por 80 segundos utilizando equipamento Denton Vacuum Desk V Platinum DV-85N-250. A Microscopia Eletrônica de Varredura foi efetuada em um equipamento de modelo JEOL JSM-6010. Tanto a metalização das amostras quanto MEV foram realizadas no laboratório de Plasma da Universidade Estadual de São Paulo no campus de Sorocaba (UNESP).

2.3 Ensaio mecânico de compressão

A análise de compressão, foi efetuada em equipamento Stable Micro Systems TAXT plus 50 Kg texture analyser, no laboratório de nanomateriais da UNISO – Universidade de Sorocaba, localizado no Parque Tecnológico de Sorocaba. Foram analisadas duas amostras cilíndricas, em temperatura ambiente, comprimindo-as por 2mm após reação de 5g de força.

2.4 Ensaio de viabilidade celular

A análise de citocompatibilidade do material foi realizada a partir de células osteoblásticas primárias, obtidas por “explante” da calota craniana de ratos *Wistar* e foram cultivadas em frascos de cultivo celular contendo meio DMEM padrão (Meio Eagle modificado por Dulbecco), suplementado com 10% de soro fetal bovino (SFB) e 1% de solução antibiótica penicilina/estreptomina. As células foram mantidas em estufa umidificada com atmosfera de 5% de CO_2 a 37°C . Para a realização dos experimentos, os arcabouços de PLDLA e PLGA foram esterilizadas em UV por uma hora cada lado

da amostra, posteriormente as células foram semeadas sobre as amostras e inseridas em placas de Poliestireno de cultivo de 96 poços de fundo chato, sob concentração de 10^4 células/mL. A troca do meio de cultivo foi realizada periodicamente, três vezes na semana.

2.5 Laser Scanning Confocal Microscopy (LSCM)

As amostras de membrana PLGA e PLDLA foram cortadas em tiras e colocadas em microtubos e subseqüentemente imersas em água destilada. Foram sonicados por 5 minutos e depois lavados em água destilada. Posteriormente as amostras foram colocados em uma lâmina de vidro e analisadas em Microscopia de Varredura de Confocal à Laser (LSCM) por modo de deflexão com baixo aumento sem fluorescência. As imagens de alta resolução foram obtidas através de cortes ópticos, que foram agrupados para fazer uma reconstrução tridimensional da topografia da membrana. As amostras foram analisadas na Universidade Federal de São Carlos (Sorocaba), utilizando o equipamento de varredura a laser Confocal Scanning Leica TCS SP5.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da superfície dos arcabouços apresentou poros com tamanhos uniformes, tanto na superfície quanto na região de fratura, o que demonstra que a técnica empregada para a produção de poros foi eficaz. É possível observar na figura 1C, que houve alguns poros apresentam aspectos de interconectados, porém ainda é necessário mais ensaios para confirmar. No entanto, a formação de poros na superfície já foram suficientes para possibilitar adequada adesão celular por osteoblastos.

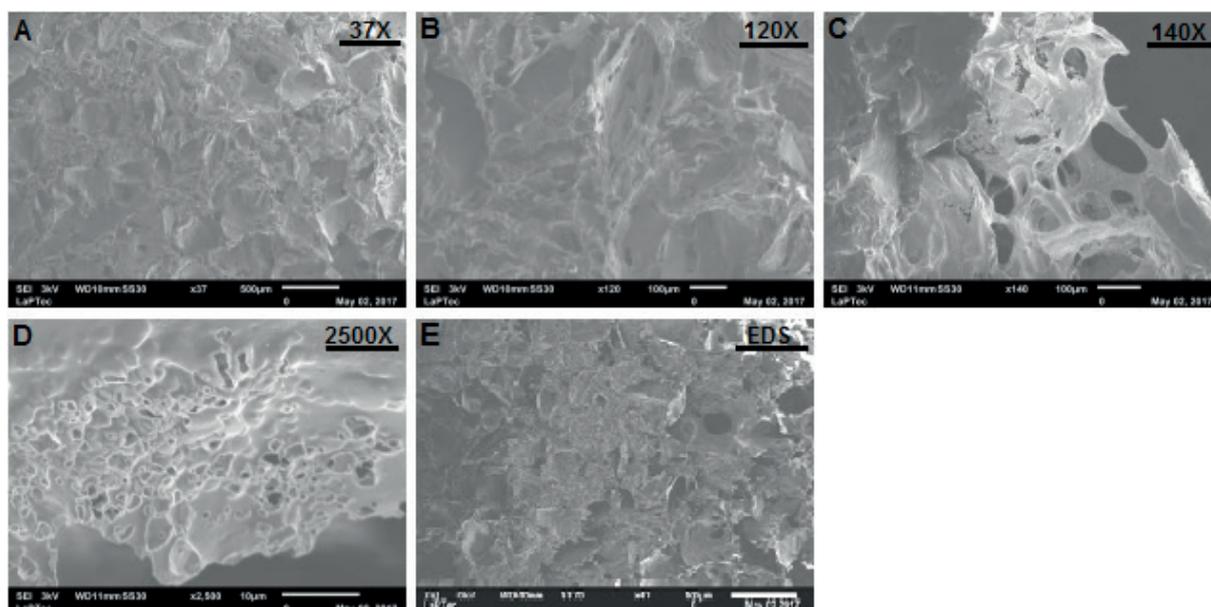


Figura 1: Imagens das amostras de PLDLA feitas por MEV, onde A está ampliado em 37X, B em 120X,

C em 140X, D em 2500X e E foi analisado com EDS.

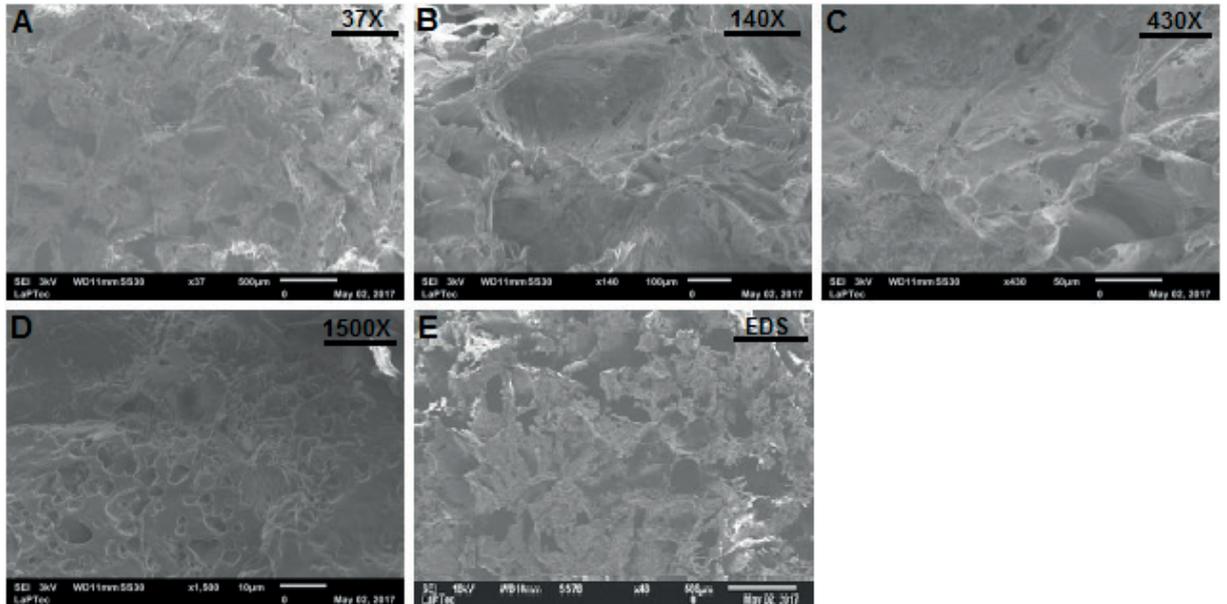


Figura 2: Imagens das amostras de PLGA feitas por MEV, onde A está ampliado em 37X, B em 140X, C em 430X, D em 1500X e E foi analisado com EDS.

Fazendo uma comparação visual com ambos arcabouços é possível observar que o PLDLA apresentou poros mais definidos, mais uniformes e melhores que os poros formados pelo PLGA, como pode ser visto na figura 2.

Em todas as análises o PLDLA apresentou maior porosidade em relação ao PLGA, conforme ilustrado nas figuras 1 e 2.

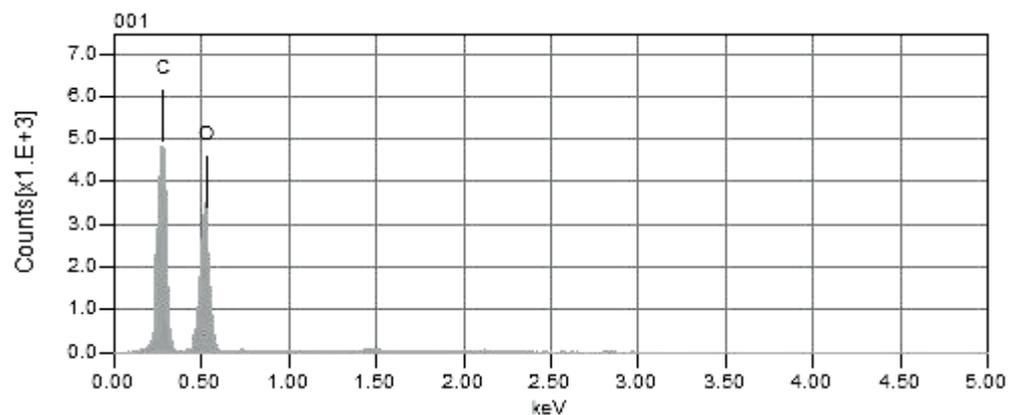


Figura 3: Gráfico de MEV/EDS das amostras de PLDLA, onde o pico C representa a quantidade de carbono e O representa a quantidade de oxigênio presentes na amostra.

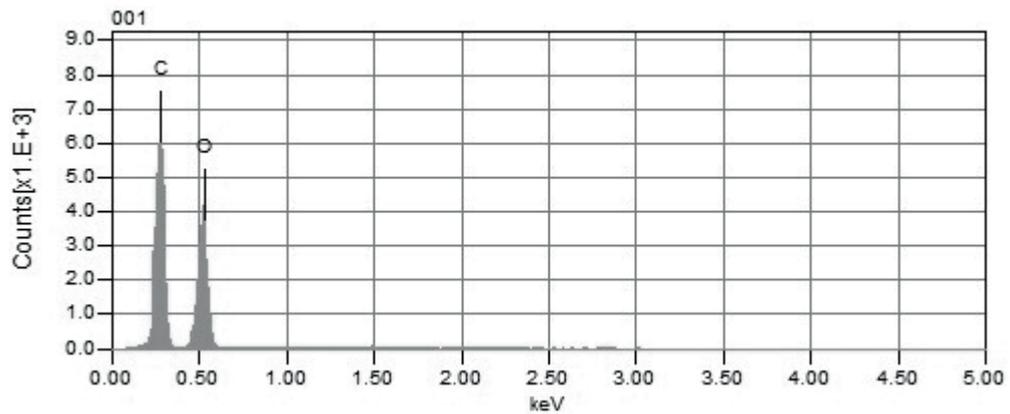


Figura 4: Gráfico de MEV/EDS das amostras de PLGA, onde o pico C representa a quantidade de carbono e O representa a quantidade de oxigênio presentes na amostra.

Os gráficos de EDS foram realizados somente para verificar a estrutura final dos materiais, comprovando a existência apenas de estruturas de carbono e oxigênio, como já era esperado para ambos os materiais, após o desenvolvimentos dos poros.

3.2 Ensaio Mecânico de Compressão

A análise de compressão demonstrou que o PLGA possui maior taxa de tensão/deformação, pois as duas amostras deformaram-se em torno de 50% a uma tensão de aproximadamente 0,28 MPa e 0,33 MPa para as amostras 1 e 2 respectivamente, enquanto as amostras de PLDLA atingiram em média 43% de deformação a uma tensão de aproximadamente 0,18 MPa e 0,25 MPa para as amostras 1 e 2 respectivamente.

Estes resultados devem-se ao fato do PLDLA ser mais poroso, o que reduz sua resistência à compressão.

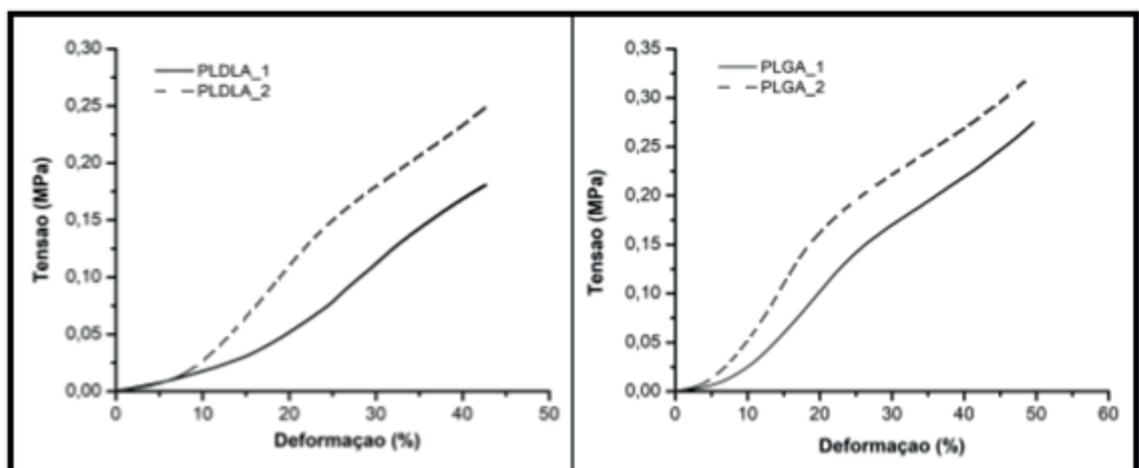


Figura 5: Gráficos de compressão do PLDLA e PLGA

3.3 Ensaio de Viabilidade Celular

O ensaio de viabilidade celular apresentou resultados interessantes quanto

a adesão celular das células osteoblásticas sobre o material, onde os arcabouços de PLDLA com poros interconectados, apresentaram resultados superiores aos do PLGA. No entanto no primeiro dia de cultura celular, o PLDLA não apresentou mudança estatística com relação ao arcabouço de PLGA, mas após 5 dias, houve mudança estatística considerável, demonstrando que as células se adaptaram melhor ao PLDLA, como pode ser visto na figura 6:

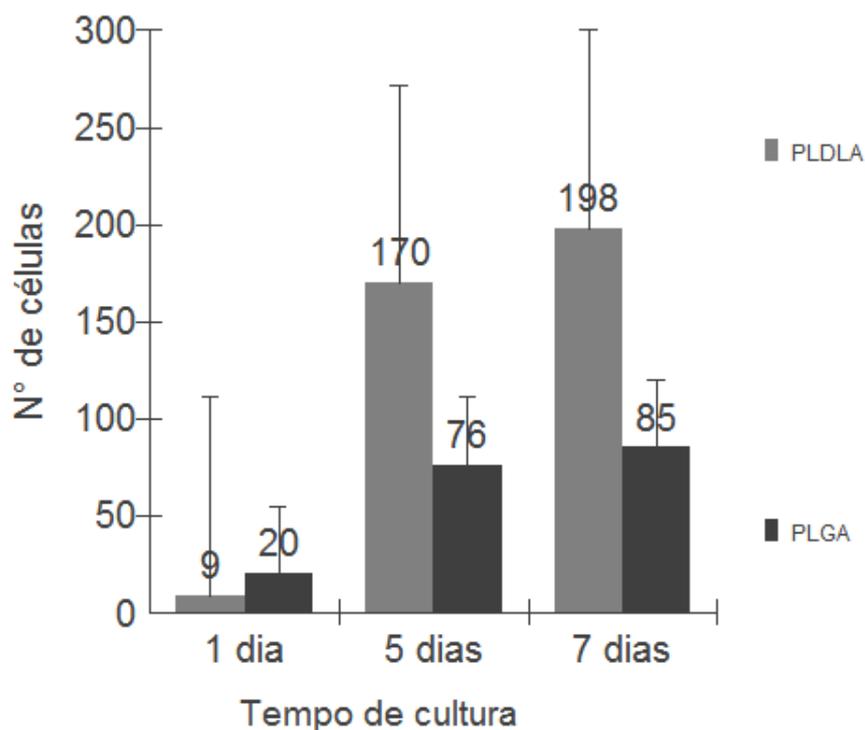


Figura 6: Viabilidade celular

3.4 Laser Scanning Confocal Microscopy (LSCM)

A morfologia celular das células osteoblásticas pode ser observada com a utilização da Microscopia de Confocal à Laser, onde na Fig. 7 é possível observar o crescimento celular e a adesão celular sobre o arcabouço de PLDLA, onde em 1 dia apresentam poucas células aderidas ao material, enquanto que nos tempos de 5 e 7 dias as células apresentam adaptação ao material, que pode ser observado pela morfologia espalhada das células e adesão em monocamada.

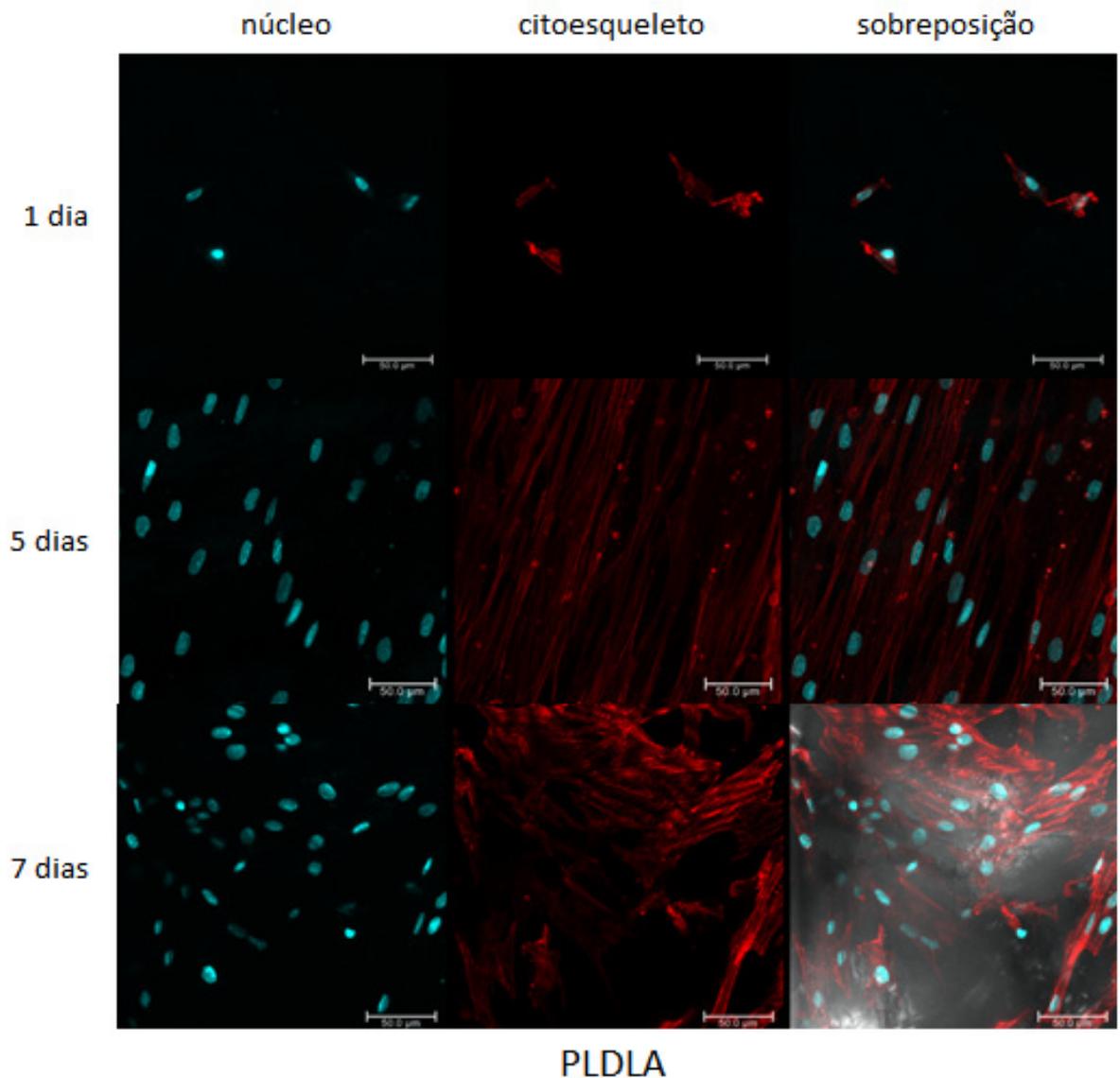


Figura 7: No dia 1 é possível observar poucos núcleos e morfologia em processo de adesão celular, enquanto que nos dias 5 e 7, as células apresentam morfologia adequada e total adesão sobre o arcabouço de PLDLA.

No arcabouço de PLGA, que já é amplamente conhecido na literatura, é possível observar o mesmo tipo de crescimento celular observado no PLDLA, porém, durante a quantificação mostrou obter resultados estatisticamente inferiores, o que não desqualifica o arcabouço de PLGA, porém aumenta nosso interesse em continuar as pesquisas com o PLDLA, cujos resultados são promissores. Como pode ser observado na Fig XX, as células aderidas ao arcabouço de PLGA, durante o primeiro dia, também apresentou morfologia celular em processo de adesão, com pequena quantidade de células, enquanto que nos tempos de 5 e 7 dias, as células se apresentam espreadas na superfície do material, porém comparado ao arcabouço de PLDLA, em menor quantidade e com morfologia de adesão celular menos espreada e com grandes espaços entre a monocamada formada.

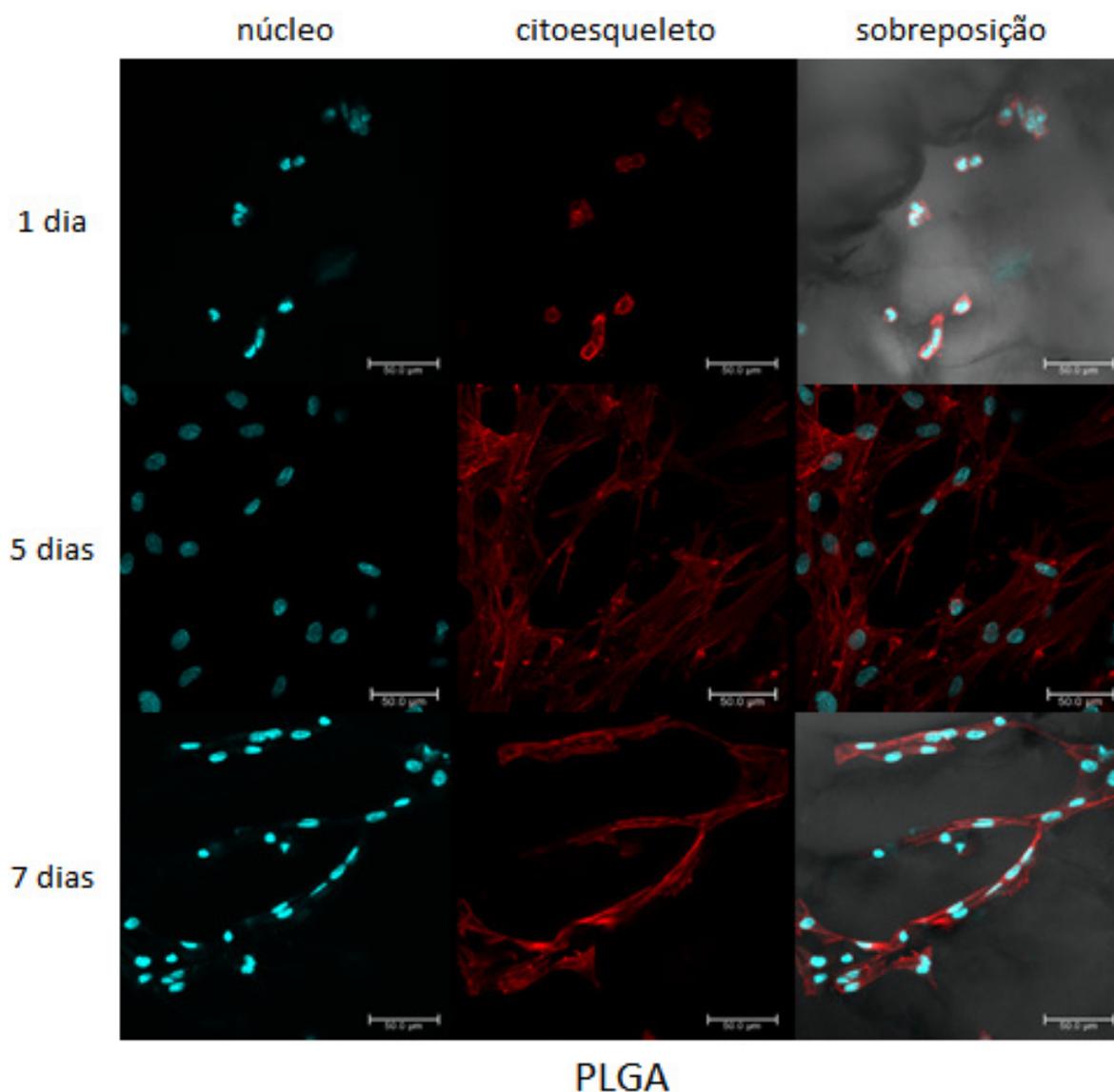


Figura 8: No dia 1 é possível observar poucos núcleos e morfologia em processo de adesão celular, enquanto que nos dias 5 e 7, as células apresentam morfologia adequada, porém é possível observar espaços entre a monocamada formada.

4 | CONCLUSÕES

O arcabouços de PLDLA e PLGA foram obtidos com poros, utilizando a sacarose e liofilização, o que demonstrou ter seu objetivo atingido, uma vez que provavelmente há poros interconectados, o que pode ser verificado por MEV e viabilidade celular satisfatória, podendo ser quantificado e avaliado a partir da morfologia celular dos osteoblastos aderidos nos arcabouços. Outros ensaios estão sendo realizados para possível publicação desse trabalho e principalmente para atender as novas aplicações desses arcabouços.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às empresas de fomento que possibilitam o desenvolvimento deste trabalho, FAPESP, CNPq e CAPES, ao Labiomat - Laboratório

de Biomateriais da PUC Sorocaba, pela infraestrutura e ao PPGBMA da UFSCar Sorocaba pelo uso do Microscópio Confocal à Laser.

REFERÊNCIAS

- BARBANTI, S. H. et al. Polímeros Bioreabsorvíveis na Engenharia de Tecidos. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 15, nº. 1, p. 13-21, 2005.
- BENDIX, D. J-TJ. v. 59, 1998.
- BERGSMA, J. E. et al. Late degradation tissue response to poly (L-lactide) bone plates and screws. v. 16, n. 1, p. 25–31, 1995.
- BUCKLEY, C.T., O’KELLY, K.U., “Regular scaffold fabrication techniques for investigations in tissue engineering”, Topics in Bio-Mechanical Engineering, pp. 147-166, 2004.
- G. W. Oetjen, P. Haseley, Freeze-Drying; 2ª ed. Weinheim – Germany: Wiley-vch Verlag GmbH&Co. KGaA, 2004. p. 408. ISBN: 978-3-527-30620-6.
- J. LIU et al. Development of nanocellulose scaffolds with tunable structures to support 3D cell culture. Carbohydrate Polymers, 148 (2016) 259-271.
- KARAGEORGIU, V., KAPLAN, D., “Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis”, Biomaterials, v. 26, pp. 5474-5491, 2005.
- KLAWITTER, J.J., HULBERT, S.F., “Application of porous ceramics for the attachment of loadbearing internal orthopedic applications”, Journal of Biomedical Materials Research Symposium, v. 2, n. 161, 1971.
- MESSIAS, A. D. et al. Synthesis , Characterization , and Osteoblastic Cell Culture of Poly (L-co-D , L-lactide-co-trimethylene carbonate) Scaffolds. v. 2014, 2014.
- MOTTA, A. C.; DUEK, E. A. R. Síntese, Caracterização e Degradação “ in vitro ” do poli (L-ácido láctico-co-ácido glicólico) poly (L-lactic acid-co-glycolic acid), PLGA. p. 340–350, 2006.
- MOTTA, A. C.; DUEK, E. A. R. Síntese e Caracterização do Copolímero Poli. v. 17, p. 123–129, 2007. P. Ma & R. Zhang, J Biomed Mater Res (2001) vol. 56, p. 469–77.
- R. Brown. Handbook of polymer testing: short-term mechanical tests. Rapra Technology (2002) ISBN: 1-85957-324-X.
- SENGERS, B.G., et al., “Computational modelling of cell spreading and tissue regeneration in porous scaffolds”, Biomaterials, v. 28, pp. 1926–1940, 2007.
- WHANG, K., et al., “Engineering bone regeneration with bioabsorbable scaffolds with novel microarchitecture”, Tissue Engineering, v. 5, n. 35, 1999.
- W. Abdelwahed et al, Freeze-drying of nanoparticles: Formulation, process and storage considerations. Advanced Drug Delivery Reviews, (2006) vol. 58, p. 1688–1713.

ENSAIOS IN VITRO E IN VIVO DE *SCAFFOLDS* DE PLGA INCORPORADOS COM ÓLEO-RESINA DO GÊNERO COPAIFERA SSP. PARA REPARAÇÃO DE TECIDOS

Ana Luiza Garcia Massaguer Millás

Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP,
Departamento de Engenharia de Materiais
e Bioprocessos/DEMBio da Faculdade de
Engenharia Química. Campinas - SP

João Vinícios Wirbitzki da Silveira

Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP,
Departamento de Engenharia de Materiais
e Bioprocessos/DEMBio da Faculdade de
Engenharia Química.
Campinas - SP

Rodrigo Barbosa de Souza

Universidade Federal de São Paulo-UNIFESP,
Departamento de Cirurgia da Faculdade de
Medicina.
São Paulo - SP

Maria Beatriz Puzzi

Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP,
Centro de Investigação em Pediatria/CIPED,
Faculdade de Ciências Médicas.
Campinas - SP

Edison Bittencourt

Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP,
Departamento de Engenharia de Materiais
e Bioprocessos/DEMBio da Faculdade de
Engenharia Química.
Campinas - SP

Ivan Hong Jun Koh

Universidade Federal de São Paulo-UNIFESP,
Departamento de Cirurgia da Faculdade de
Medicina.
São Paulo - SP

RESUMO: Neste trabalho foram desenvolvidos suportes celulares bioativos e minimamente invasivos, a partir do poli(ácido lático-coglicólico), PLGA, um polímero sintético bioreabsorvível, aprovado pelas agências reguladoras. Esse suporte celular poderá ser usado como modelo *in vitro* tridimensional e como substituto para regeneração de tecidos (ex.: pele, cartilagem). Foi utilizada a tecnologia de eletrofiação para produção de matrizes fibrosas a partir de soluções de PLGA (50:50), dissolvido em 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP). Às soluções pré-eletrofiadas de PLGA foi incorporado o óleo-resina de copaíba, um fármaco natural da região amazônica com comprovadas propriedades terapêuticas de cicatrização, analgesia, anti-inflamação e ação antimicrobiana. Foram investigadas as interfaces material/células e material/tecidos, utilizando *scaffolds* sem óleo-resina e com a incorporação do óleo-resina de copaíba. Na fase 1 foram realizados testes *in vitro* e na fase 2, testes pré-clínicos, a partir de implantes do material *in vivo*. Os ensaios *in vitro* demonstraram citocompatibilidade dos *scaffolds* sem a presença do óleo-resina, e citotoxicidade dos *scaffolds* incorporados com o óleo-resina de copaíba. A imunocitoquímica dos suportes sem óleo-resina comprovou a presença dos colágenos Tipo I e Tipo III, o que indica a deposição de uma nova matriz

extracelular em menos de 6 dias de cultivo. Diferentemente do que ocorreu *in vitro*, nas análises histopatológicas dos implantes intramuscular e subcutâneo em modelo animal, os tecidos tiveram reação positiva na interface com os *scaffolds sem e com* a presença óleo-resina de copaíba. Além da biocompatibilidade e tolerância positiva dos tecidos ao biomaterial, observou-se a biointegração entre eles; com maior formação de neovasos nos implantes com óleo-resina de copaíba. Não houve qualquer tipo de resposta inflamatória crônica, necrose, calcificação, tumorogênese, ou infecção.

PALAVRAS-CHAVE: *electrospinning*, microfibras, engenharia de tecidos, ensaios pré-clínicos, bioimpressão 3D

IMPLANTS OF ELECTROSPUN PLGA SCAFFOLDS INCORPORATED WITH COPAÍBA OLEORESIN (COPAIFERA SSP.)

ABSTRACT: In this work we developed a bioactive and minimally invasive substrate, from a bioreabsorbable polymer, which is approved by the regulatory agencies, as FDA. Focus on the application as an *in vitro* model for three-dimensional cell growth or as a scaffold for tissue regeneration, such as skin. Using the electrospinning technique, fibrous matrices were generated from 50:50 poly (lactic-co-glycolic acid) solutions, PLGA, dissolved in 1,1,1,3,3,3- hexafluoro-2 -propanol (HFIP). The PLGA pre-electrospun solutions also were incorporated with copaiba oil-resin, a natural drug from the Amazon region with proven therapeutic properties of healing, analgesia, anti-inflammation, and antimicrobial action. Firstly, *in vitro* and later, *in vivo* assays were performed, the material/cells, and material/animal tissues interfaces were investigated. The *in vitro* assays demonstrated cytocompatibility of the scaffolds without the presence of copaíba oil-resin, and cytotoxicity of the scaffolds incorporated with the copaiba oil-resin. With 6 days of *in vitro* culture, immunocytochemistry tests demonstrated, besides cytocompatibility, the presence of Type I and Type III collagens, proving the deposition of a new extracellular matrix by the cells. About the histopathological analyzes of the implants, the intramuscular and subcutaneous tissues of the rats reacted positively to both scaffolds, with and without oil-resin. The scaffolds were well tolerated and biointegrated into the tissues of the animals, with no chronic inflammatory response, necrosis, calcification, tumorogenesis, or infection. Therefore, in the animal model, the fibrous matrices presented high biocompatibility and biointegration. Aiming for future work, a 3D bioprinter was developed by the group for the production of layer-by-layer biomaterials, combining the technologies of electrospinning and 3D bioprinter.

KEYWORDS: electrospinning, microfibras, tissue engineering, *in vivo* assays, 3D printing

1 | INTRODUÇÃO

A engenharia de tecidos é um campo multi e interdisciplinar atualmente focado em duas principais áreas: (i) desenvolvimento de novos métodos para reparar, regenerar

e substituir tecidos e/ou órgãos danificados e (ii) geração de modelos equivalentes *in vitro* para teste de novas fórmulas (*drug screening*) ou simulação de doenças (LANGER E VACANTI, 1993; NGUYEN et al., 2016; ZHANG et al., 2016).

Sob a perspectiva da medicina regenerativa, voltada aos transplantes e ao reparo/regeneração de tecidos e órgãos, há traumas e situações degenerativas que requerem intervenção urgente visando a restituição da integridade/funcionalidade dos tecidos e remodelação da matriz extracelular. Como se sabe, um transplante consiste na remoção do órgão ou tecido deteriorado e implantação de um novo tecido. Para evitar rejeição ou respostas inflamatórias crônicas (sistêmicas), esse novo tecido deve ser preferencialmente retirado do mesmo organismo (autólogo), ou, alternativamente retirado de outro paciente, cadáver (alógeno) ou de outra espécie que não a humana (xenogênicos).

O Brasil em termos de dispêndios públicos tem o maior programa de transplantes do mundo, pois financia 92% dos procedimentos feitos no país e é o segundo país em número de transplantes, sendo superado somente pelos Estados Unidos (MARINHO, 2006; BENTLEY & HANSON, 2011). O problema é que a obtenção de enxertos autógenos e, principalmente alógenos, por questões éticas, religiosas e pela falta de informação, constituem um processo complicado, cuja demanda ultrapassa a disponibilidade (HARRISON, 1999). Mesmo com os avanços da indústria farmacêutica e médica nos últimos 30 anos para desenvolver alternativas como substitutos biossintéticos de tecidos (biomateriais), ainda existem desafios relacionados ao tema (METCALFE & FERGUSON, 2007).

Tendo essa problemática em vista, esse trabalho trata do desenvolvimento de tecidos sintéticos alternativos baseados em biomateriais poliméricos. Os biomateriais são dispositivos de origem natural ou sintética que interagem na interface de sistemas biológicos, podendo ser usados temporária ou definitivamente, com a finalidade de melhorar ou substituir, parcial ou totalmente, tecidos ou órgãos (WILLIAN, 1987). Diversos são seus tipos, cada um com uma determinada finalidade de aplicação. Os polímeros pertencem a classe mais diversificada dos biomateriais (DROBNY, 2007).

Para todos os biomateriais o conceito de biocompatibilidade é muito importante, pois reflete as respostas da interface entre os biomateriais implantados e os tecidos do hospedeiro. A biocompatibilidade refere-se a: (a) segurança biológica, que engloba uma resposta do hospedeiro atóxica, não mutagênica, e não carcinogênica, e (b) biofuncionalidade, que é a capacidade do biomaterial perfazer a sua tarefa (RATNER, 1996; ANDERSON, 2001; SICARI *et al.*, 2013).

No caso da geração de *scaffolds* para substituir temporariamente tecidos perdidos, como a pele, por exemplo, a técnica de eletrofição (FORMHALS, 1934) é extremamente interessante, pois apresenta: 1) **facilidade**, do ponto de vista da produção de fibras ultrafinas, nas escalas nano e micro, com alta razão de aspecto superfície/volume, sem a necessidade de uma instrumentação cara e complexa (RENEKER & CHUN, 1996); 2) **versatilidade**, por se aplicar a uma gama de polímeros,

naturais e/ou sintéticos, que podem combinados (compósitos) e incorporados como análogos da matriz extracelular nativa (SIMPSON & BOWLIN, 2006; HEYDARKHAN-HAGVALL *et al.*, 2008; BHARDWAJ & KUNDU, 2010); e 3) **flexibilidade**, pois possibilita controlar o diâmetro, a disposição aleatória ou alinhada dos filamentos, a porosidade e a topografia das fibras, variando-se as condições do processo (equipamento) e da solução polimérica (DEITZEL *et al.*, 2001; RAMAKRISHNA *et al.*, 2005; SOLIMAN *et al.*, 2011; ZHONG *et al.*, 2011).

A alta razão de aspecto superfície/volume, combinada a estrutura porosa das fibras fornece espaço suficiente à acomodação, proliferação, migração e diferenciação celular, além de aumentar a eficiência no transporte de nutrientes, na troca de sinais entre camadas e na excreção de metabólitos entre a matriz da fibra e o ambiente externo (ZELTINGER *et al.*, 2001), se aproximando mais de uma matriz extracelular natural (HAYASHI, 1994).

Além das qualidades estruturais dessas matrizes porosas, é interessante que elas atuem como matrizes bioativas, ou *bioinspiradas* (JI *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2012), agregando propriedades biológicas, seja através da adição de moléculas sinalizadoras, como fatores de crescimento (VENDRAMIN *et al.*, 2006), genes terapêuticos (LUU *et al.*, 2003), seja através da adição de biomoléculas, como vitaminas, citocinas ou incorporação de óleos naturais (MILLÁS *et al.*, 2012, MILLÁS, 2016). Esses métodos vêm sendo largamente utilizados em sistema diagnósticos e terapêuticos procurando funcionalizar e melhorar a capacidade de regeneração dos implantes (WATANABE & ISHIHARA, 2003; LANGER & TIRRELL, 2004; YANG *et al.*, 2011).

Considerando que o Brasil é reconhecido internacionalmente por possuir a maior reserva florestal diversificada do planeta e ciente do potencial da sua flora para o uso na medicina, nesse trabalho o óleo-resina de copaíba foi selecionado para desempenhar essa função terapêutica quando incorporado aos *scaffolds* de PLGA. Esse óleo-resina é extraído do tronco das árvores do gênero *Copaifera ssp* e usado desde o séc. XVI pelas populações tradicionais da América Latina para o tratamento de enfermidades (COSTA-LOTUFO *et al.*, 2002; MACIEL *et al.*, 2002; VEIGA JR. & PINTO, 2002; SILVA *et al.*, 2009). Estudos mostram comprovadas ações terapêuticas, como agente antiinflamatório (PAIVA *et al.*, 2004), analgésico, antitumoral (VEIGA JR., 2007), cicatrizante, gastro-protetor (GE *et al.*, 2009), antiedematogênico, e bactericida (HUANG *et al.*, 2010).

Poli (Ácido Láctico-Co-GlicáLico)

Os poli(α -hidróxi ácidos) como o ácido poli láctico (PLA), o ácido poli glicólico (PGA), ou a combinação desses dois polímeros, o copolímero poli(ácido láctico-co-glicólico) PLGA, são ésteres alifáticos biocompatíveis e bioreabsorvíveis que apresentam ótimas propriedades biomecânicas, suportando o manuseio pré-implante e a morfogênese celular pós-implante. Esses polímeros sintéticos por serem aprovados

pelo órgão regulamentador *Food and Drug Administration* - FDA, são extensivamente investigados e usados na área da medicina como implantes de ossos (HUANG et al., 2010; LI et al., 2010), fígado, nervos (LI et al., 2007; XIONG et al., 2009), pele (YANG et al., 2002), vasos sanguíneos (HAN et al., 2011) e suturas em humanos (PAN & DING, 2012). No corpo são degradados em ácido láctico e glicólico via hidrólise das ligações ésteres.

O interessante em se utilizar o copolímero PLGA é que a sua taxa de degradação pode ser controlada utilizando diferentes composições do ácido láctico e glicólico. O PGA por ser mais hidrofílico, possui taxa de degradação mais elevada (MA & LANGER, 1995), e o PLA, mais hidrofóbico, possui taxa de degradação mais baixa. O PLGA na composição 50:50 se degrada entre 1 e 3 meses dependendo da região e do tamanho do implante (MA & CHOI, 2001; YOU *et al.*, 2006).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Produção dos scaffolds

As fibras (*scaffolds*) foram produzidas utilizando a técnica de eletrofiação (Figura 1). Foram preparadas soluções com 12,5%(p/p) de poli(ácido láctido-co-glicólido) (PLGA) 50:50, Mw 40 -75 K (PURASORB, 5004, Purac., Reino Unido) dissolvido em 1,1,1,3,3,3- hexafluoro-2-propanol (HFIP) (Sigma Aldrich). Para preparo dos *scaffolds* com óleo-resina de copaíba (WNF: World's Natural Fragrances- phytotechnologies), 1% (p/p) do óleo foi adicionado as soluções. As soluções foram entregues a uma taxa de alimentação constante da bomba de infusão de 0,8 ml/h e com uma voltagem de aceleração de 11 kV fornecido por uma fonte de alimentação de alta tensão. As matrizes fibrosas foram recolhidas em folhas de papel alumínio envolvidas em torno de um coletor rotativo ligado ao terra a 30 cm da ponta da agulha e seringas de 10 mL foram usadas. As fibras foram fiadas até atingirem espessura de 50 μ m.



Figura 1: Equipamento de eletrofiação DemBio/FEQ/UNICAMP da startup *3D Biotechnology Solutions* - *3DBS* (link: <https://www.3dbiotechnologysolutions.com>).

As fibras foram secas overnight em estufa a vácuo para retirada de qualquer resíduo volátil proveniente do processo. Todo material foi esterilizado com radiação

gama (γ) (condição, dose aplicada: 20 KGy).

Ensaio *in vitro*

A metodologia detalhada dos cultivos *in vitro* está protocolada no trabalho da pesquisadora Millás (2016) e no artigo do pesquisador Yusuf e colaboradores (2014). Nos ensaios *in vitro* foram cultivados fibroblastos de linhagem imortalizada de pulmão (CCD-37lu, passagem 8) (YUSUF et al., 2014) e fibroblastos de linhagem primária de pele humana. As células foram cultivadas em placas de 12 poços sobre os scaffolds pelo período de 24 horas e 6 dias e 3×10^4 células em suspensão foram distribuídas por poço. Foi utilizado meio M199 (Sigma-Aldrich), suplementado com L-glutamina (0,2 mg/mL), penicilina (100 UI/mL), estreptomicina (0,1 mg/mL) (GIBCO/Invitrogen) e soro fetal bovino 10% (FBS - LGC Biotechnology). A troca do meio de cultura foi realizada a cada 2 dias (MILLÁS, 2016).

Ensaio *in vivo* (modelo animal)

Foram utilizados ratos Wistar fêmeas com idade de 6 meses. Os animais foram anestesiados com xilasina e ketamina na proporção 1:4, intraperitoneal, e para analgesia foi utilizado éter. Em cada animal foram realizados quatro implantes, dois intramusculares e dois subcutâneos com scaffolds com óleo-resina de copaíba e *scaffolds* sem o óleo de copaíba (Figura 2).

Para os ensaios histopatológicos, com os animais sedados, foram coletadas amostras após 7 e 28 dias da cirurgia. Após coleta os animais foram sacrificados.

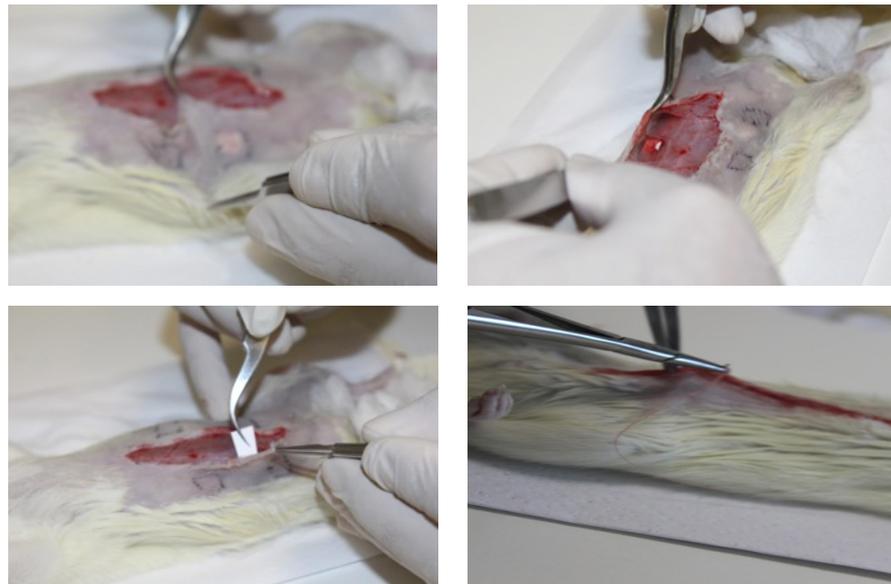


Figura 2: Testes *in vivo*. Foram realizados quatro implantes na região abdominal de cada animal, dois intramusculares e dois subcutâneos. Quatro amostras de *scaffolds*, duas com óleo-resina de copaiba e duas sem óleo (Fonte: Laboratório de Cirurgia do Prof. Dr. Ivan Koh/ UNIFESP, 2016).

O material coletado foi fixado por imersão em solução a 7% paraformaldeído em tampão PBS 0,1M, pH 7,4 e desidratado em séries crescentes de álcool etílico. As amostras foram imersas incluídas em resina e com auxílio de um micrótomos American Optical model m de espessura e pós corados pela técnica de μ 820® foram feitos cortes de 5 Hematoxilina/Eosina (HE).

Análise e caracterização do material

Diâmetros de filamentos, espessura, análises de morfologia e porosidade dos scaffolds foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para análise dos ensaios *in vitro* foi utilizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) segundo métodos propostos por Millás *et al.* (2014) e Yusuf *et al.*, (2014) (YUSUF *et al.*, 2014; MILLÁS, 2016). As amostras dos ensaios *in vivo* foram coradas pelo método de hematoxilina-eosina (HE) e observadas em microscopia óptica (MO).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados dos ensaios *in vitro*

O método de coloração com Platinum blue (YUSUF *et al.*, 2014) utilizado para visualização das amostras em MEV, possibilitou a análise detalhada da morfologia celular e das estruturas tridimensionais celulares formadas na matriz polimérica. Observou-se que a morfologia dos fibroblastos muda de acordo com o substrato onde é cultivado, nas lamínulas bidimensionais e planas, as células adquiriram formas mais fusiformes e menos alongadas; nas matrizes fibrosas tridimensionais, os prolongamentos são mais longos, “abraçando” os filamentos da fibra e os citoplasmas tem formas estelares, como observa-se na Figura 3, A.

Nos ensaios *in vitro*, a citocompatibilidade das matrizes incorporadas com óleo-resina de copaíba (Figura 3,B) foi bastante diminuta quando comparada a citocompatibilidade do material sem o óleo-resina (Figura 3, A). Após 24 horas de cultivo, observa-se que nas matrizes com óleo houve adesão celular, mas o crescimento e a proliferação foram visivelmente menores, acompanhados de morte celular e menor diferenciação. Nota-se que os prolongamentos celulares são menores e os núcleos são pequenos e arredondados, alguns com aspecto picnótico (Figura 3,B).

Observou-se ainda que o maior tamanho de poro e a alta porosidade, são fatores determinantes para a migração e crescimento tridimensional das células nos *scaffolds*. Por isso, optamos por trabalhar com microfibras no lugar das nanofibras, Metcalfe (2007) propõem diâmetros de fibra entre 2 e 3 μ m visando a migração e o crescimento tridimensional (3D) das células, esses foram os diâmetros utilizados nos scaffolds com 12,5% (p/p) de PLGA (50:50) (METCALFE & FERGUSON, 2007).

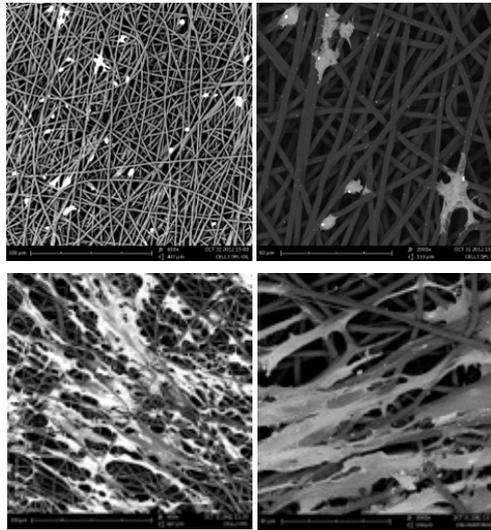


Figura 3: Micrografias de MEV. Fibroblastos de pulmão cultivados por 24 horas sobre os scaffolds de PLGA (50:50), A) primeira linha, fibras com óleo-resina de copaíba, B) segunda linha, fibras sem óleo-resina (método de coloração: Platinum blue). Fonte: The Electrospinning Company/UK/2012.

Confirmada a citocompatibilidade do biomaterial, com adesão, proliferação e diferenciação celular, novos paradigmas e questões surgiram na pesquisa, dentre eles a hipótese de que as células cultivadas estavam produzindo colágeno e, portanto, depositando uma nova matriz extracelular, fator de extrema importância para o desenvolvimento de substitutos de tecidos in vitro. Nas imagens da Figura 4 observa-se que além dos corpos celulares e dos prolongamentos citoplasmáticos dos fibroblastos, há redes de fibras e fibrilas delgadas de colágeno depositadas sobre toda a estrutura (Figura 4). Essas estruturas delgadas são birrefringentes em microscopia óptica de luz polarizada, característica da anisotropia do colágeno.

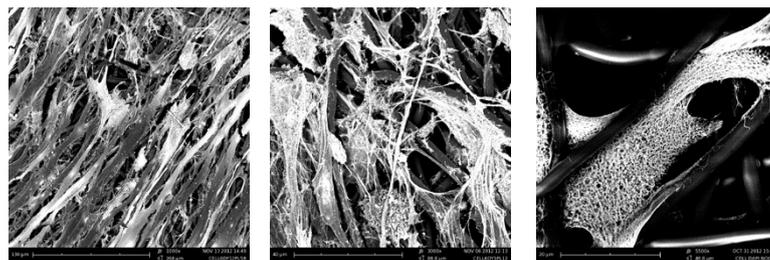


Figura 4: Micrografias de MEV. Fibroblastos cultivados por 6 dias sobre as matrizes de PLGA (50:50). Filamentos delgados e brancos indicando a presença de colágeno. Fonte: Imagens Phenom G2, Eindhoven, The Netherlands, The Electrospinning Company/UK, 2012.

A prova de que as células em poucos dias de cultivo estava produzindo colágeno é de extrema importância para a pesquisa que busca desenvolver substitutos de tecidos (MILLÁS, 2016). Em uma lesão grave, o colágeno, principal componente da matriz extracelular é totalmente perdido ou danificado. Durante a cicatrização e remodelação

do tecido lesado é imprescindível que essa matriz de colágeno seja reconstruída.

Resultados dos ensaios in vivo (implantes)

Como discutido no item anterior, foi observada citotoxicidade do óleo-resina de copaíba nos ensaios in vitro, o mesmo não foi constatado nos ensaios in vivo. Com base nos resultados qualitativos obtidos, após 7 dias dos implantes em modelo animal, as amostras com óleo-resina de copaíba apresentaram maior angiogênese e maior formação de neotecido, que os implantes sem o óleo-resina (Figura 5).

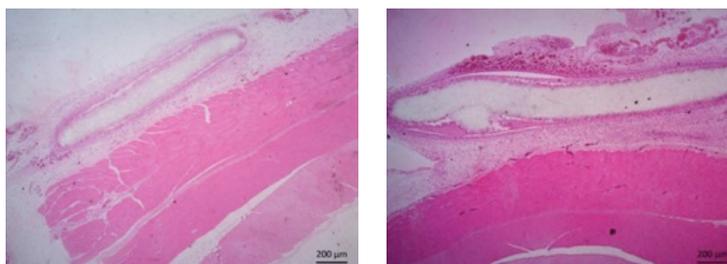


Figura 5: Imagens dos implantes subcutâneos (setas), material coletado após **7 dias** da cirurgia, A) *scaffolds* sem óleo-resina de copaíba, B) *scaffolds* com óleo-resina de copaíba. Técnica de coloração HE, MO (Fonte: Laboratório de Cirurgia do Prof. Dr. Ivan Koh/UNIFESP, 2016).

Levando em conta que as diferenças mais claras de resposta do hospedeiro são detectadas entre os 7 e 14 dias e que caso houvesse encapsulamento do implante, por resposta ao corpo estranho, ele apareceria em aproximadamente 2 semanas junto com muitos fibroblastos, e que em um mês uma camada fibrosa teria se formado em torno do implante (BADYLAK et al., 2011); nos ensaios in vivo nenhum scaffold foi encapsulado e não houve resposta inflamatória crônica (Figura 6). Com 28 dias não foram observados macrófagos, nem células gigantes de corpo estranho, também não ocorreu necrose, calcificação, tumorigênese ou qualquer tipo de infecção. O material além de ter demonstrado alta biocompatibilidade, se biointegrou ao tecido do hospedeiro. Nos scaffolds implantados nas duas regiões, intramuscular e subcutânea, observou-se regiões de infiltração celular e de tecido neoformado (Figura 6).

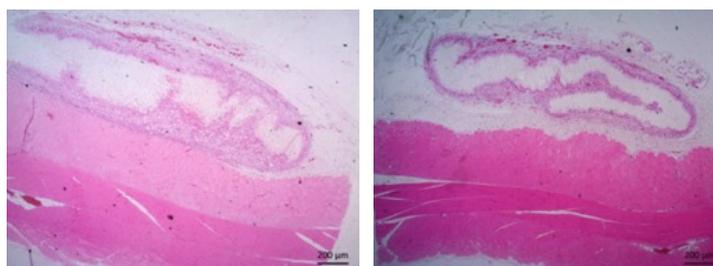


Figura 6: Imagens dos implantes subcutâneos, A) *scaffolds* sem óleo-resina de copaíba, B) *scaffolds* com óleo-resina de copaíba, após **28 dias** da cirurgia. Nos dois casos observa-se a biointegração e infiltração dos tecidos do animal no material implantado. Técnica de coloração HE, MO (Fonte: Laboratório de Cirurgia do Prof. Dr. Ivan Koh/UNIFESP, 2016).

4 | CONCLUSÕES

Os *scaffolds* gerados a partir do polímero poli(ácido láctico-co-glicólico) PLGA (50:50) com diâmetros entre 2 e 3 μm demonstraram significativo potencial para aplicação como modelo *in vitro* e como substitutos alternativos para a regeneração de tecidos. Os implantes em modelo animal são biocompatíveis e se biointegraram aos tecidos subcutâneo e intramuscular dos animais.

Nos ensaios *in vivo* observou-se maior angiogênese, formação de neovasos dos implantes com a presença do óleo-resina de copaíba. No entanto, não notamos diferenças significativas entre os dois *scaffolds*, ambos demonstraram ser biocompatíveis, se biointegrando aos tecidos dos animais, houve infiltração celular e colágena tridimensional (3D) na estrutura porosa dos *scaffolds*.

Essa pesquisa caminha no sentido de combinar as técnicas de bioimpressão 3D (Figura 7) e eletrofiação para gerar estruturas mais complexas de tecidos. A tecnologia de bioimpressão 3D traz consigo capacidades únicas de prototipagem rápida, repetibilidade e alta precisão (WATANABE & ISHIHARA, 2003; OZBOLAT et al., 2017). Poucos, mas recentes trabalhos demonstraram, que a combinação das técnicas de electrospinning e bioimpressão merecem atenção especial, já que com elas é possível controlar propriedades nas escalas nano, micro e macro, construindo estruturas camada-a-camada, com porosidade, arquitetura interna, propriedades mecânicas, e capacidade de carga para substâncias como drogas e proteínas ajustáveis, aprimorando a resposta celular que orientará o ambiente para a melhor regeneração tecidual (LIU et al., 2014; YU et al., 2016; MELLOR et al., 2017).



Figura 7: Modelo Genesis de Bioimpressora 3D da startup *3D Biotechnology Solutions - 3DBS* (link: <https://www.3dbiotechnologiesolutions.com>).

5 | AGRADECIMENTOS

Sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Benedito de Campos Vidal e ao aluno Eli Heber do Departamento de Biologia Celular do Instituto de Biologia da UNICAMP, pela

colaboração na identificação do colágeno no material. À The Electrospinning Company/ UK, empresa onde parte da pesquisa de doutorado da PhD. Ana Millás foi realizada. Ao pesquisador Mohammed Yusuf do Research Complex em Harwell, Rutherford Appleton Laboratory na Inglaterra que colaborou com a técnica de coloração por platina. À FAPESP (Processo 2012/09110-0), CNPq e FAPEMIG.

REFERÊNCIAS

ANDERSON JM. Biological responses to materials. *Annu Rev Mater Res* 31:81–110. 2001.

BADYLAK SF, Brown BN, Gilbert TW, Daly KA, Huber A, Turner NJ. Biologic scaffolds for constructive tissue remodeling. *Biomaterials*. 2011; 32:316–9. [PubMed: 21125721]

BENTLEY TS, HANSON SG. U.S. organ and tissue transplant cost estimates and discussion. 2011.

BHARDWAJ N, KUNDU SC. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*. 2010; 28:325–47. [PubMed: 20100560]33.

COSTA-LOTUFO LVC, CUNHA GM, FARIAS PA, VIANA GS, CUNHA KM, PESSOA C, MORAES MO, SILVEIRA ER, GRAMOSA NV & RAO VS. The cytotoxic and embryotoxic effects of kaurenoic acid, a diterpene isolated from *Copaifera langsdorffii* oleo-resin. *Toxicol* 40 (8): 1231-234.2002.

DEITZEL, J. M., KLEINMEYER, J., HARRIS, D. AND TAN, N. C. B. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*. 42, pp. 261-272.2001.

DROBNY JG. Handbook of thermoplastic Elastomers. Norwich: Plastics Design Library; 2007. p.215-234.

FORMHALS, A. Process and apparatus for preparing artificial threads. US Patent. 1,975,504.1934.

GE, Z., TIAN, X., HENG, B. C., FAN, V., YEO, J. F. & CAO, T. Histological evaluation of osteogenesis of 3D-printed poly-lactic-co-glycolic acid (PLGA) scaffolds in a rabbit model. *Biomed. Mater.* 4, 021001. 2009.

HAN, J., Lazarovici, P., Pomerantz, C., Chen, X., Wei, Y. & Lelkes, P. I. Co-electrospun blends of PLGA, gelatin, and elastin as potential nonthrombogenic scaffolds for vascular tissue engineering. *Biomacromol.* 2011.

HARRISON T. Globalization and the Trade in Human Body Parts. *Canadian Review*. 1999.

AYASHI, T. Biodegradable Polymers for Biomedical Uses. *Progress in Polymer Science*, p.19. 1994.

Heydarkhan-Hagvall S, Schenke-Layland K, Dhanasopon Ap, Rofail F, Smith H, WU BM. Three-dimensional electrospun ECM-based hybrid scaffolds for cardiovascular tissue engineering. *Biomaterials*. 2008; 29:2907–14.

HUANG, W., SHI, X., REN, L., DU, C. & WANG, Y. PHBV microspheres-PLGA matrix composite scaffold for bone tissue engineering. *Biomaterials* 31, 4278–4285. 2010.

Ji, W.; Sun, Y.; Yang, F.; Beucken, J.J.J.P.; Fan, M.; Chen, Z. Bioactive Electrospun Scaffolds Delivering Growth Factors and Genes for Tissue Engineering Applications. *Expert Review*. Springerlink. P. 1261. 2011.

- LANGER R, TIRRELL D.A. Designing materials for biology and medicine. *Nature*. P.428:487-492. 2004.
- LANGER R. & VACANTI J.P., Tissue engineering, *Science* 260. 920 – 926. 1993.
- LI, J. et al. 3D PLGA scaffolds improve differentiation and function of bone marrow mesenchymal stem cell-derived hepatocytes. *Stem Cells Dev*. 19, 1427 – 1436. 2010.
- LI, X. K. et al. Characteristics of PLGA-gelatin complex as potential artificial nerve scaffold. *Colloid Surf. B* 57, 198 – 203. 2007.
- LIU, YUANYUAN; XIANG KE; LI, YU; CHEN, HAIPING; HU, QINGXI. Combining 3D Printing and Electrospinning for the Fabrication of a Bioabsorbable Poly-p-dioxanone Stent. *J. Cha et al. (Eds.)*. 2014.. doi:10.3233/978-1-61499-440-4-343
- Luu, Y.K., Kim, K., Hsiao, B.S., Chu, B. And Hadjiargyrou, M. Development of a nanostructured DNA delivery scaffold via electrospinning of PLGA and PLA-PEG block copolymers. *J. Control Release* 89:341-353.2003.
- MA, P. X. & Choi, J. W. Biodegradable polymer scaffolds with well-defined interconnected spherical pore network. *Tissue Eng*. 7, 23 – 33. 2001.
- MA, P.X., & LANGER, R. Degradation, structure and properties of fibrous nonwoven poly(glycolic acid) scaffolds for tissue engineering. In: Mikos, A.G., Leong, K.W., Radomsky, M.L., Tamada, J.A., and Yaszemski, M.J., eds. *Polymers in Medicine and Pharmacy*. Pittsburgh: MRS, 1995, pp. 99–104.
- MACIEL, M.A.M.; PINTO, A.C. & VEIGA, V.E. Plantas medicinais: a necessidade de estudos multidisciplinares. *Química Nova* 23: 429-438.2002.
- MARINHO, Alexandre. Um estudo sobre as filas para transplantes no Sistema Único de Saúde brasileiro. *Cad. Saúde Pública* [online]. 2006, vol.22, n.10, pp. 2229-2239. ISSN 0102-311X.
- MELLOR et al. Fabrication and Evaluation of Electrospun, 3D-Bioplotting, and Combination of Electrospun/3D-Bioplotting Scaffolds for Tissue Engineering Applications. *Hindawi BioMed Research International* Volume 2017, ID do artigo 6956794, <https://doi.org/10.1155/2017/6956794>
- METCALFE AD, FERGUSON MW. 2007. Tissue engineering of replacement skin: the crossroads of biomaterials, wound healing, embryonic development, stem cells and regeneration. *J. R. Soc. Interface* 4:413–37
- MILLÁS, A.L.G., R. Mckean, R. Stevens, M. Yusuf, J.V.W. Silveira, M.B. Puzzi, E. Bittencourt. Fabrication of electrospun scaffolds incorporating an Amazonian therapeutic oil from the *Copaifera* Sp. for wound care applications. *J Biomater Tissue Eng*. 2014. 4:217-220.
- MILLAS, A.L.G.; SILVEIRA J.V.W., BITTENCOURT E. Title of Invention: Adhesion and proliferation of fibroblasts on nano and microfibers embedded with natural oils of the Amazon. INOVA / UNICAMP/ BRAZIL. (2012). BR13201302310. INPI - Instituto Nac. da Prop. Industrial.
- MILLÁS, ANA LUIZA G. MASSAGUER. Tese de Doutorado: Avaliação de propriedades in vitro e in vivo de scaffolds de plga incorporados com óleo-resina de Copaíba preparada por eletrofição. Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP. 2016.
- NGUYEN, D. G., Funk, J., Robbins, J. B., Crogan-Grundy, C., Presnell, S. C., SINGER, T., et al. Bioprinted 3D primary liver tissues allow assessment of organ-level response to clinical drug induced toxicity in vitro. *PLoS ONE* 11:e0158674. 2016. doi:10.1371/journal.pone.0158674

- OZBOLAT, I. T.; Moncal, Kazim K.; Gudapati, HemantH. Evaluation of bioprinter Technologies. Additive Manufacturing. Volume 13, Pages 179–200. 2017.
- PAIVA LA, GURGEL LA, CAMPOS AR, SILVEIRA ER & RAO VS. Attenuation of ischemia/reperfusion-induced intestinal injury by oleo-resin from *Copaifera langsdorffii* in rats. Life Sciences 75 (16): 1979-87.2004.
- Pan, Z & Ding, J. Poly(lactide-co-glycolide) porous scaffolds for tissue engineering and regenerative medicine. Interface Focus 2, 366–377. 2012.
- RAMAKRISHNA, S., FUJIHARA, K., TEO, W.-E., LIM, T.-C., MA, L., MA., Z. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. World Scientific Publishers, Singapore, 2005.
- RATNER BD. Biomaterials science: an introductions to materials in medicine. Elsevier Academic Press, Amsterdam, 484 pp. 1996.
- RENEKER, D. H., CHUN, I. Nanometer diameter fibres of polymer, produced by electrospinning, Nanotechnology, v. 7, p. 216-223, 1996.
- SICARI, B., TURNER N., BADYLAK S. An In Vivo Model System for Evaluation of the Host Response to Biomaterials. Chapter 1. Wound Regeneration and Repair: Methods and Protocols, Methods in Molecular Biology, vol. 1037, 2013.
- SILVA J.J.L., Guimaraes Sb, Silveira Er, Vasconcelos Pr, Lima Gg; Torres Sm & Vasconcelos Rc. Effects of *Copaifera langsdorffii* Desf. on ischemia-reperfusion of randomized skin flaps in rats. Aesthetic Plastic Surgery 33 (1): 104-109.2009.
- SIMPSON DG, BOWLIN GL. Tissue-engineering scaffolds: can we re-engineer mother nature? Expert Review of Medical Devices. 2006; 3:9–15.
- Soliman S, Sant S, Nichol Jw, Khabiry M, Traversa E, Khademhosseini A. Controlling the porosity of fibrous scaffolds by modulating the fiber diameter and packing density. J Biomed Mater Res A 2011;96(3):566–74.
- VEIGA JR, *Copaifera multijuga* Hayne, in the earlier phytochemical studies with this species (Delle Monache et al., 1969, 1970).
- V.F. et al./Journal of Ethnopharmacology 112 (2007) 248–254 .
- VEIGA JR, V.F.; PINTO, A.C. O Gênero *Copaifera* L. Química nova, v.25, n.2, p.273-86, 2002.
- Vendramin F.S.; Franco D.;Nogueira C.M.; Pereira M.S.; Franco T.R. Platelet-rich plasma and growth factors: processing technique and application in plastic surgery. Rev. Col. Bras. Cir. 2006.
- WATANABE, J. & ISHIHARA, Phosphorylcholine and poly(D,L-lactic acid) containing copolymers as substrates for cell adhesion, Artif. Organs 27,24–248. 2003.
- WILLIAN, D. F. Definitions in Biomaterials. New York, Elsevier. 61p. 1987. Xiong, Y. et al. Synaptic transmission of neural stem cells seeded in 3-dimensional PLGA scaffolds. Bio- materials 30, 3711 – 3722. 2009.
- Yang, J., Bei, JZ & Wang, SG. Enhanced cell affinity of poly (D,L-lactide) by combining plasma treatment with collagen anchorage. Biomaterials 23, 2607–2614. 2002.
- YANG, Y., Tang, G., Zhang, H., Zhao, Y., Yuan, X., Wang, M. & Yuan, X. Controllable dual-release of dexamethasone and bovine serum albumin from PLGA/ b-tricalcium phosphate composite scaffolds.

J. Biomed. Mater. Res. Part B Applied Biomat. 96B, 139 – 151..2011.

YOU Y.; Lee, S.J.; Min Bm.; Park, W.H.. Effect of Solution Properties on Nanofibrous Structure of Electrospun Poly(lactic-co-glycolic acid). Journal of Applied Pol. Science, Vol. 99, 1214–1221 2006.

YUSUF, M. ; Millas A. L. G. ; Estandarte, A. K. C. ; Bhella, G. K. ; R. Mckean ; Edison Bittencourt ; ROBINSON, I. K. . Platinum blue staining of cells grown in electrospun scaffolds. BioTechniques . 2014.

ZELTINGER J, Sherwood Jk, Graham Da, Mueller R, Griffith Lg. Effect of pore size and void fraction on cellular adhesion, proliferation, and matrix deposition. Tissue Engineering. 2001.

ZHANG, Z.; HU, J.; MA, P.X. Nanofiber-based delivery of bioactive agents and stem cells to bone sites. Advanced Drug Delivery Reviews 64 (2012) 1129–1141.

ZHONG S, ZHANG Y, LIM CT. Fabrication of large pores in electrospun nanofibrous scaffolds for cellular infiltration: a review. Tissue Eng Part B: Rev 2011;18(2):77–87.

ZHANG, Y. S., Duchamp, M., Oklu, R., Ellisen, L. W., Langer, R., And Khademhosseini, A. Bioprinting the cancer microenvironment. ACS Biomater. Sci. Eng. 2, 1710–1721. 2016. doi:10.1021/acsbiomaterials.6b00246

MEMBRANAS MICROFIBROSAS DE POLI (L-ÁCIDO LÁCTICO) (PLLA) PARA REPARO ÓSSEO

Bárbara Etruri Ciocca

Universidade de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas – São Paulo

RESUMO: O poli(L-ácido láctico) (PLLA) é um polímero bem estabelecido e consagrado na literatura. É amplamente utilizado em diversas áreas, principalmente na área médica como biomaterial, uma vez que possui propriedades satisfatórias como biocompatibilidade, biodegradabilidade, e seu baixo custo quando comparado a outros polímeros. Desta forma, o presente trabalho teve como principal objetivo discutir sobre a fabricação microfibras da PLLA através do processo de rotofiação tendo em vista sua aplicação para reparo ósseo. A rotofiação é um processo que consiste em formar fibras de uma solução polimérica através da alta velocidade de rotação gerada pelo equipamento. Como resultados são demonstradas micrografias eletrônica de varredura (MEV) para avaliar sua morfologia de superfície. Testes *in vitro* de Live/Dead e MTT(3-(4,5-dimetiltiazol-2-yl)-2,5-difenil brometo de tetrazolina) foram realizados com a linhagem celular osteoblástica, para avaliar a capacidade das membranas serem utilizadas na engenharia de tecidos através da sua interferencia na viabilidade celular. Os resultados obtidos foram promissores, demonstrando que as

membranas de PLLA são biocompatíveis, podendo ser utilizadas para reparo ósseo.

PALAVRAS-CHAVE: Biomaterial, Poli (L-ácido láctico), rotofiação, testes *in vitro*.

ABSTRACT: Poly(L-lactic acid) (PLLA) is a well-established polymer in the literature. It is widely used in several areas, mainly in the medical field as biomaterial, since it has satisfactory properties such as biocompatibility, biodegradability, and its low cost when compared to other polymers. In this way, the main objective of the present work was to discuss the microfiber production of PLLA through the Rotary jet spinning process with a view to its application for bone repair. Rotary jet spinning is a process that consists in fibers formation of a polymer solution through the high speed of rotation generated by the equipment. As results are demonstrated scanning electron micrographs (SEM) to evaluate their surface morphology. *In vitro* assays as Live/Dead and MTT(3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl tetrazoline bromide) were performed with the osteoblastic cell line, to evaluate the ability of the membranes to be used in the tissue engineering through its interference in cellular viability. The results obtained were promising, demonstrating that PLLA membranes are biocompatible and can be used for bone repair.

KEYWORDS: Biomaterial, *in vitro* assays, Poli (L-lactic acid), Rotary jet spinning.

1 | INTRODUÇÃO

Os altos índices de acidentes de trânsito e de trabalho, o aumento da expectativa de vida da população, e o alto custo de próteses disponíveis no mercado atualmente, estimulam o campo da engenharia tecidual. Devido às doenças relacionadas ao envelhecimento, como osteoporose, e o grande número de acidentes que envolvem traumas, onde o uso de implantes não removíveis se fazem necessários, encontra-se um campo a ser explorado, uma vez que há possibilidade de produção de novos dispositivos médicos que consigam desempenhar um papel temporário no corpo humano, restaurando a funcionalidade do órgão.

A engenharia tecidual busca o desenvolvimento de novos materiais e o aprimoramento dos materiais já existentes para a melhoria da qualidade de vida da população, esses materiais são conhecidos como biomateriais (Pinto *et al.*, 2009).

Os biomateriais podem ser metálicos, cerâmicos, poliméricos ou uma combinação entre eles. Dentre os biomateriais poliméricos, o poli (L-ácido láctico) vem ganhando destaque na área médica devido às suas características como biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixo custo quando comparado a outros materiais (Pongtanayut *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2005).

O poli (L-ácido láctico) (PLLA) é um poliéster termoplástico que pode ser obtido através de fontes renováveis de obtenção do ácido láctico, por exemplos, através do processo de fermentação de bactérias de vegetais ricos em amido, como beterraba, milho, cana-de-açúcar e mandioca, tornando o PLLA biodegradável. Em contato com o corpo humano, o PLLA é hidrolisado em ácido láctico, que sob condições aeróbicas é metabolizado em água e dióxido de carbono e, finalmente, é excretado pelo organismo. Embora não ponha em perigo o corpo humano, o PLLA é frágil e rígido, limitando as áreas de aplicação (Ciocca, 2017; Nair & Laurencin, 2007).

Desta forma o PLLA possui diversas aplicações como nas áreas da saúde como, sistemas de liberação controlada de fármacos, curativos para feridas, produtos cicatrizantes, implantes cirúrgicos, implantes ortopédicos, *scaffolds* biorreabsorvíveis, entre outros (Murariu & Dubois, 2016; Narayanan *et al.*, 2016).

Estudam-se cada vez mais métodos para obtenção de fibras de escalas que variam de micro à nanométricas, uma vez que a afinidade e adesão celular em poros nessas escalas é mais favorável. A rotofiação é uma técnica simples de produção de fibras através de uma solução polimérica e alta velocidade de rotação do equipamento.

Para o desenvolvimento de biomateriais para a engenharia tecidual, são necessários testes preliminares com culturas de células – conhecidos como testes *in vitro*. Estes testes buscam desenvolver sistemas que se assemelham ao máximo com o ambiente natural das células, onde todas as condições as quais as células estão expostas são controladas, como temperatura, saturação de oxigênio, pH, ambiente estéril, entre outras.

O tecido ósseo é um tipo de tecido conjuntivo especializado, composto de células

e matriz óssea. As células presentes no tecido ósseo são osteoblastos, osteócitos e osteoclastos. As células jovens no tecido ósseo são chamadas de osteoblastos e são responsáveis pela síntese de componentes orgânicos da matriz óssea, tais como colágeno tipo I, proteoglicanos e glicoproteínas (Junqueira & Carneiro, 2013).

Osteoblastos são o componente mais abundante dos ossos, sendo assim o principal componente do esqueleto. O esqueleto humano consiste em mais de 200 ossos de diferentes formas, tamanhos e composições, serve como suporte de tecido mole e protege órgãos vitais como a medula óssea. Os ossos estão conectados por várias articulações que permitem a execução de movimentos e garantem estabilidade ao corpo (Brito, 2013; Sikavitsas *et al.*, 2001).

Os ossos funcionam como um depósito de íons, que são armazenados ou liberados de forma controlada, a fim de manter a concentração constante nos fluidos corporais. Eles podem absorver toxinas e metais pesados de forma a reduzir os efeitos desses componentes em outros tecidos do corpo (Junqueira & Carneiro, 2013).

Os órgãos, ossos, são extremamente organizados que possuem uma estrutura complexa. Quando exposto a fraturas, são capazes de se remodelarem e se reconstruírem, mas essa habilidade natural é reduzida quando o trauma é grave como fraturas expostas, exigindo intervenção cirúrgica com auxílio de suporte sintético (Hing, 2004).

Sendo assim, o presente trabalho tem a proposta de avaliar membranas fibrosas de PLLA rotofiadas biocompatíveis para aplicação na engenharia tecidual, com objetivo de reparar o tecido ósseo que possa ter sofrido algum tipo de dano.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Foram feitas micrografias de superfície da membrana produzida, utilizando-se microscópio eletrônico de varredura modelo Leo 440i, com uma tensão de 20 kV e corrente de 100 pA. A membrana foi recoberta com ouro com metalizador Sput Coater EMITECH K450 com corrente de 600pA.

Foram realizados os teste *in vitro* (MTT e Live/Dead) com a linhagem celular osteoblástica M3CT3-E1 subclone 14 (CRL 2594TM) adquiridas junto à ATCC (*American Type Culture Collection*; Manassas, VA, EUA), com tempo de 24, 48 e 72 horas. A escolha desta linha foi feita para analisar o comportamento das células em contato com o biomaterial, para investigar o potencial do biomaterial como um substituto ósseo.

As células foram inoculadas na concentração de 5×10^4 células/mL em placas de 96 poços (Corning Costar Corporation, Cambridge, MA, USA) para a realização do ensaio MTT e uma suspensão com 8×10^4 células/mL em placas de 24 poços para o ensaio Live/Dead®. As placas foram mantidas em incubadora de CO₂ a 37°C por 24 horas. Foi utilizado como controle positivo de toxicidade (CPT) uma solução de meio MEM-alfa, suplementado com 10% de fenol. Como controle negativo de toxicidade

(CNT) foi adotado o meio MEM-alfa.

Após período de cultivo o PLLA e o meio de cultura foram retirados dos poços e estes foram lavados com 200 μL de PBS. O MTT foi diluído em meio MEM-alfa em uma concentração de 0,5 mg/mL, e em seguida, 200 μL da solução foi adicionada nos poços e a placa mantida no escuro em incubadora de CO_2 por 4 horas a 37°C . Após este período, a solução de MTT foi descartada, 200 μL de sulfóxido de dimetilo foi adicionado e a placa mantida em agitação por 30 minutos em temperatura ambiente. A densidade óptica das células viáveis foram acessadas por meio de leitura de absorbância em leitor de Microplacas (Microplate Reader F5, Molecular Probes) em comprimento de onda de 595 nm.

Para a obtenção de imagens por microscopia de fluorescência, as células foram marcadas com kit específico (*Live/Dead® Viability cytotoxicity*) com verde fluorescente (480/500 nm excitação) e vermelho fluorescente iodeto de propídeo (490/638 nm excitação). As células foram incubadas em solução contendo 2 μM de iodeto de propídeo e 2 μM de calceína AM por 30 minutos a 37°C para a marcação de células viáveis e não viáveis. Após período de incubação as células foram observadas em microscópio com filtros de fluorescência (Nikon E800).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Buscando analisar a superfície da membrana fibrosa de PLLA rotofiada e das fibras contidas na membrana, tem-se a Figura 1, que representa as imagens das micrografias eletrônicas de varredura.

Pode-se observar que na Figura 1, as fibras estão distribuídas de forma alinhada. De forma geral as fibras possuem o pouca variação de diâmetro podendo este ser considerado praticamente constante. Pode-se observar que as fibras não contém defeitos como poros ou calosidades (*beads*), este é um aspecto desejável nas fibras, o que confirma que a concentração da solução e a velocidade utilizada no equipamento de rotofiação eram ideais.

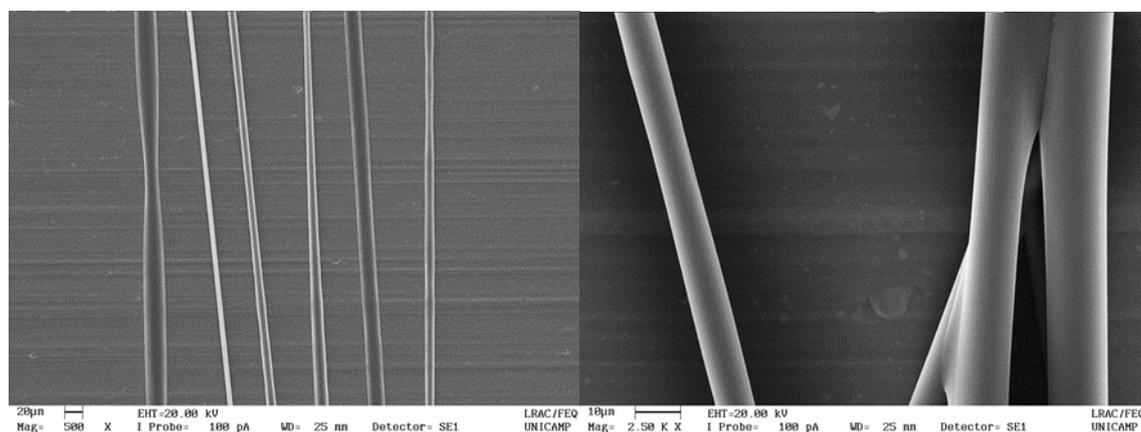


Figura 1 - Micrografias eletrônicas de varredura das fibras obtidas.

A viabilidade das células foi medida pelo teste MTT, e está representada na Figura 2 em termos de densidade óptica média. Os resultados de viabilidade celular obtidos mostram que o CPT teve uma absorbância baixa, uma vez que as células estavam mortas devido a toxicidade do meio, e o CNT teve uma alta absorbância, uma vez que a maior parte das células cultivadas neste meio se encontravam viáveis. O valor obtido para absorbância das células em contato com o PLLA se assemelhou ao comportamento do CNT.

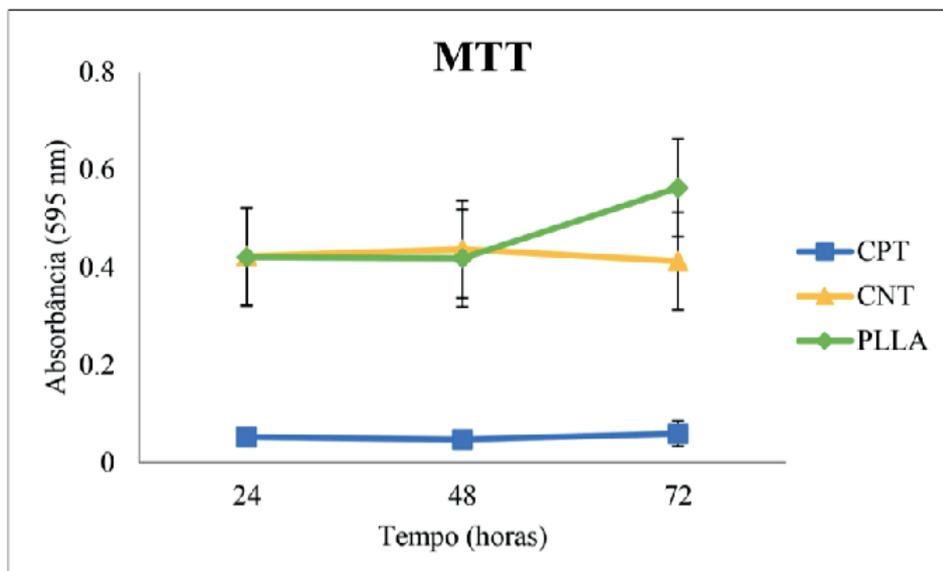


Figura 2 - Viabilidade celular pelo método MTT das células e seus respectivos controles CPT e CNT.

As imagens da viabilidade celular por meio do ensaio Live/Dead obtidas por microscópio invertido de fluorescência estão representadas na Figura 3, onde as imagens representam as células em contato com a membrana produzida por 24, 48 e 72 horas. Nos três tempos de análise a morfologia das células é semelhante, a maioria das células se encontravam vivas (verdes). Desta forma pode-se admitir que a membrana produzida não apresenta toxicidade as células osteoblásticas.

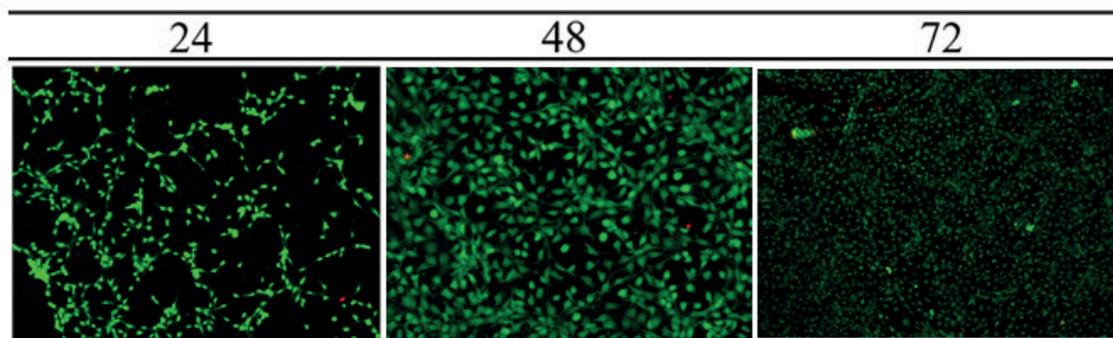


Figura 3 – Imagens do ensaio Live/Dead das células M3CT3-E1 cultivadas com a membrana de PLLA rotofiado para os tempos de 24, 48 e 72 horas.

4 | CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na análise mostraram que a superfície das membranas é favorável à adesão celular devido a não existência de defeitos ao longo das fibras. Através da análise da morfologia de superfície foi possível confirmar que a concentração da solução produzida e a velocidade do equipamento de rotofiação foram ideias para as condições de obtenção da membrana.

Com os testes e ensaios *in vitro* com cultura celular osteoblástica, foi possível confirmar que as membranas não são tóxicas uma vez que não interferiram na viabilidade celular. Sendo assim, as membranas produzidas por rotofiação com PLLA tem potencial para serem utilizadas para reparo ósseo.

REFERÊNCIAS

Brito, T. A. V. **Preparação e Caracterização de Nanofibras da Blenda PLLA/PCL obtidas pelos Processos de Eletrofiação e Rotofiação**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de engenharia mecânica – Universidade de Campinas, Campinas, 2013.

Ciocca, B. E. **Production, characterization and in vitro evaluation of poly (L-lactic acid) (PLLA) fibrous membranes manufactured by rotary jet spinning for tissue engineering**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas, 2017.

Hing, K. A. **Bone repair in the twenty-first century; biology, chemistry or engineering?** Philos Trans A: Math Phys Eng Sci, v. 362, p. 2821-2850, 2004.

Junqueira, L. C. U. & Carneiro, J. **Histologia básica (texto e atlas)**. Rio de Janeiro – RJ. Editora Guanabara Koogan LTDA., ed. 12, p. 558, 2013.

Murarui, M. & Dubois, P. **PLA composites: From production to properties**, Advanced Drug Delivery Reviews. v. 107, p. 17-46, 2016.

Nair, L. S. & Laurencin, C. T. **Biodegradable polymers as biomaterials**, Prog. Polym. Sci., v. 32, p. 762–798, 2007.

Narayanan, G.; Vernekar, V. N.; Kuyinu, E. L.; Laurencin, C. T. **Poly (lactic acid)-based biomaterials for orthopedic regenerative engineering**, Advanced Drug Delivery Reviews. v. 107, p. 247-276, 2016.

Pinto, M. R.; Mariano, E. C.; Alberto-Rincon, M. C.; Duek, E. A. R. **Histological analysis of PLLA/PCL as a meniscal prosthesis**, Matéria. v. 14, p. 1162–1171, 2009.

Pongtanayut, K.; Thongpin, C.; Santawitee, O. **The Effect of Rubber on Morphology, Thermal Properties and Mechanical Properties of PLA/NR and PLA/ENR Blends**, Energy Procedia. v. 34, p. 888–897, 2013.

Sikavitsas, V. I.; Temenoff, J. S.; Mikos, A. G. **Biomaterials and Bone Mechanotransduction**. Biomaterials, v. 22, p. 2581-2593, 2001.

Zhang, Y.; Chwee, T. L.; Ramakrishna, S.; Huang, Z. M. **Recent development of polymer nanofibers for biomedical and biotechnological applications**, J. Mater. Sci. Mater. Med. v. 16, p. 933–946, 2005.

ESTUDO DO POTENCIAL MICROBIOLÓGICO DE NANOCRISTAIS HÍBRIDOS DE ZNO DOPADOS COM AGO

Ellen Quirino de Sousa

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Medicina
Uberlândia - MG

Lucas do Nascimento Tavares

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Odontologia
Uberlândia – MG

Caio César Dias Resende

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Odontologia
Uberlândia – MG

Lorraine Braga Ferreira

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Odontologia
Uberlândia - MG

Carlos José Soares

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Odontologia
Uberlândia – MG

Anielle Christine Almeida Silva

Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Física
Uberlândia – MG

Luís Ricardo Goulart Filho

Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Genética e Bioquímica
Uberlândia-MG

Letícia de Souza Castro Filice

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Medicina
Uberlândia – MG

RESUMO: A nanotecnologia oferece novas estratégias de prevenção e tratamento em odontologia. O tamanho e a cristalinidade das nanopartículas ZnO afetam a biocompatibilidade, genotoxicidade e potencial antimicrobiano dos biomateriais. Assim, foi investigado o efeito antibacteriano das nanopartículas ZnO dopadas com diferentes concentrações de AgO. Para isso, foi utilizado Difratômetro XRD-6000 para determinar a estrutura e tamanho médio do nanocristal. Em seguida, foi realizado um ensaio de inibição de crescimento bacteriano utilizando *Prevotella intermedia* (ATCC® 25611), cultivado em ágar Chocolate na presença de discos contendo diferentes nanopartículas (ZnO: 3Ag, ZnO: 5Ag, ZnO: 7Ag, ZnO: 9Ag, ZnO: 11Ag) durante três dias. A inibição do crescimento da bactéria foi medido pela formação de halos na cultura utilizando um paquímetro digital. Os resultados dos padrões XRD confirmam a formação de nanopartículas cristalinas (NPs). Os resultados indicam que a inibição do crescimento bacteriano é concentração de nanocristais de ZnO: Ag dependente e a melhor atividade de inibição foi encontrada com ZnO: 9Ag. Nessa concentração, as nanopartículas apresentaram resultados estatisticamente melhores de inibição do crescimento de *P. intermedia* quando comparadas às demais concentrações testadas.

PALAVRAS-CHAVE: Nanobiotecnologia,

ABSTRACT: Nanotechnology provides new strategies for prevention and treatment of oral diseases, because the size and crystallinity of ZnO nanoparticles affect the biocompatibility, genotoxicity and antimicrobial potential. In this study, we investigated the antibacterial effect of Ag doped ZnO nanocrystals with different concentrations of AgO. X-ray diffractograms (XRD) was used to confirm Nanocrystals formation and to determine crystal structure and size. For testing the antimicrobial capacity was used the *Prevotella intermedia* (ATCC® 25611), cultivated in chocolate agar plate, and the inhibition halo formed by the nanocrystals concentration (ZnO: 3Ag, ZnO: 5Ag, ZnO: 7Ag, ZnO: 9Ag, ZnO: 11Ag), was measured after of 3 days in an anaerobiosis camera by three operators using digital caliper. The XRD patterns, showed narrow diffraction peaks, confirming the formation of crystalline nanoparticles. *The concentration of the biomaterial significantly influenced the inhibition halo. The concentration of ZnO: 9Ag showed higher inhibition halo.* Therefore, the Ag doped ZnO with AgO NCs showed satisfactory results. The nominal concentration of 9% of Ag showed the best result when compared to other concentrations regarding the inhibitory halos, demonstrating an important antimicrobial potential.

KEYWORDS: Nanobiotechnology, *Prevotella intermedia*, Nanocrystals ZnO: Ag

1 | INTRODUÇÃO

A nanotecnologia surge inaugurando um novo ciclo em que se tenta desvelar e apurar os materiais em escala nanométrica, região em que os materiais apresentam novas propriedades e comportamentos diferentes daqueles que geralmente apresentam em escala macroscópica (ROCO, 2004). Novos biomateriais incorporaram nanopartículas cristalinas na composição para melhorar sua atividade, sendo o desenvolvimento de nanomateriais biocompatíveis, biodegradáveis e funcionalizados uma área de investigação extremamente promissora (LOK et al., 2006).

A aplicação de NPs em odontologia pode ser direcionada tanto para odontologia preventiva quanto para a restauradora. A nanotecnologia fornece novas estratégias na prevenção e tratamento de infecções orais, cáries dentárias, e particularmente no controle e gerenciamento de placa dentária, biofilmes e remineralização de cáries dentárias iniciais (ROSENBLATT; STAMFORD; NIEDERMAN, 2009; SLENTERS, et al., 2008).

As nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) mostraram-se promissoras como agente antimicrobiano. Pode ser associado com prata (Ag) e nanopartículas de óxido de prata (AgO NPs), que demonstraram poder e eficácia antibacterianos elevados em materiais dentários (CHEN et al., 2015; CHENG et al., 2015). Uma pequena quantidade de NPs Ag é suficiente para o composto ser fortemente antibacteriano, por suas propriedades antibacterianas, antifúngicas e antivirais além de não comprometer

a cor, a estética, a mecânica e as propriedades do composto (CHENG et al., 2015) No entanto, ainda não está claro se o ZnO associado com Ag e AgO NPs poderia melhorar o efeito antibacteriano dos materiais intra-canal e diminuir a atividade antimicrobiana. Um material obturador com boa capacidade de vedação contra a infiltração bacteriana é crucial para um tratamento endodôntico bem sucedido.

Prevotella intermedia é uma bactéria patogênica anaeróbica, gram-negativa, envolvida em infecções endodônticas e periodontais, incluindo gengivite e periodontite, e frequentemente encontrada na gengivite ulcerativa necrosante (BERRY et al., 1992). É comumente isolada de abscessos dentários, onde anaeróbios obrigatórios predominam. É resistente a vários antibióticos, particularmente b-lactâmicos, eritromicina, clindamicina, metronidazol e tetraciclina (ANDRES et al., 1998; CARRASCO et al., 1999), sendo um excelente modelo para testar novos agentes antimicrobianos.

Para avaliar a atividade antimicrobiana do biomaterial, é utilizado um procedimento padronizado para aferir a resistência aos antibióticos, o teste Kirby-Bauer. A metodologia de Kirby e Bauer é a mais difundida e utilizada na rotina de análises clínicas, devido a sua praticidade de execução, baixo custo e confiabilidade de seus resultados. Apesar da relativa simplicidade de execução, a técnica exige que as instruções sejam seguidas rigorosamente de forma que os resultados obtidos correspondam à realidade (HUDZICKI, 2009).

O objetivo do presente estudo foi investigar o efeito antibacteriano de ZnO NCs dopados com Ag e diferentes concentrações de AgO NCs sobre o crescimento de *Prevotella intermedia*. A hipótese nula era que as nanopartículas não apresentariam atividade antimicrobiana.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

Síntese das nanopartículas cristalinas

As NPs foram sintetizadas em temperatura ambiente pelo método de coprecipitação. As soluções aquosas de cloreto de zinco ($ZnCl_2$, 99,9%, 2M) e nitrato de prata ($AgNO_3$, 99%, com 3, 5, 7, 9 e 11% de Ag em relação a Zn). O pH durante a síntese foi ajustado a 11 com hidróxido de sódio aquoso (NaOH 98%). A fim de formar nanocristais (NCs) de ZnO (Ag_2O), foi preparada solução aquosa de cloreto de zinco e nitrato de prata e o pH foi ajustado para 11, usando solução aquosa de NaOH. Os nanocristais foram purificados várias vezes por centrifugação a 6000 rpm / 1 min. Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

Caracterização das nanopartículas cristalinas

Os padrões de difractogramas de raios X (XRD) foram realizados à temperatura

ambiente com um difratômetro XRD-6000 (Shimadzu Corp., Tóquio, Japão), utilizando radiação de Cu-K_α ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$) monocromática. As XRD foram utilizadas para confirmar a formação de NCs e determinar a estrutura e tamanho dos cristais. O tamanho médio dos NCs foi estimado com base na equação de Debye - Scherrer (GUINIER, 1964).

Preparação de amostra

O teste de solubilidade realizado para determinar o melhor solvente para o biomaterial, baseou-se na tentativa de dissolver o nanomaterial em quatro solventes: água destilada, solução salina, Tween 20 e Tween 80.

Após o resultado inicial para a escolha do solvente, foram diluídos 0,02 mg de NCs em 1 ml de solução salina. Esta solução foi misturada durante 1 min num agitador tipo vórtex. Discos de papel filtro de 6 mm de diâmetro e peso de 80 g/m² foram imersos em solução com concentração específica de NCs (ZnO: 3Ag, ZnO: 5Ag, ZnO: 7Ag, ZnO: 9Ag, ZnO: 11Ag) e, posteriormente, dispostos em placa de Petri para secagem em ambiente hidratado, em estufa bacteriológica.

Teste microbiológico

Esta metodologia foi utilizada para medir o halo de inibição que aparece na placa de ágar, devido à capacidade antimicrobiana. Todos os instrumentos foram autoclavados (Prismatec, Itu, Brasil) a 121 ° C a 15 psi por 15 minutos.

Prevotella intermedia (ATCC® 25611) foi selecionada e cultivada em placa de ágar Schaedler. Uma colônia foi coletada e cultivada por 3 dias em tubos contendo caldo de infusão de cérebro e coração (Biolife, Milão, Itália), suplementado com 0,1% de hemina e 0,1% de menadiona em câmara anaeróbica (Whitley DG250; Don Whitley Scientific, West Yorkshire, Inglaterra) a 37°C. A suspensão bacteriana padrão de 0,5 McFarland foi preparada e utilizada no teste, tendo sido cultivada homogeneamente em placa de Agar Chocolate estéril por swab. Quatro discos de papel foram colocados em cada quadrante da placa de Petri com auxílio de uma pinça estéril, para avaliar o halo de inibição do biomaterial em diferentes concentrações.

A medição do halo de inibição foi realizada por três revisores usando paquímetro digital (digital vernier paiper 150mm LEETOOLS-684132) após 3 dias (Figura 1). Para a análise estatística foi utilizado One Way Anova seguido por Tukey. Alpha = 0.05 (confidence level = 95%).

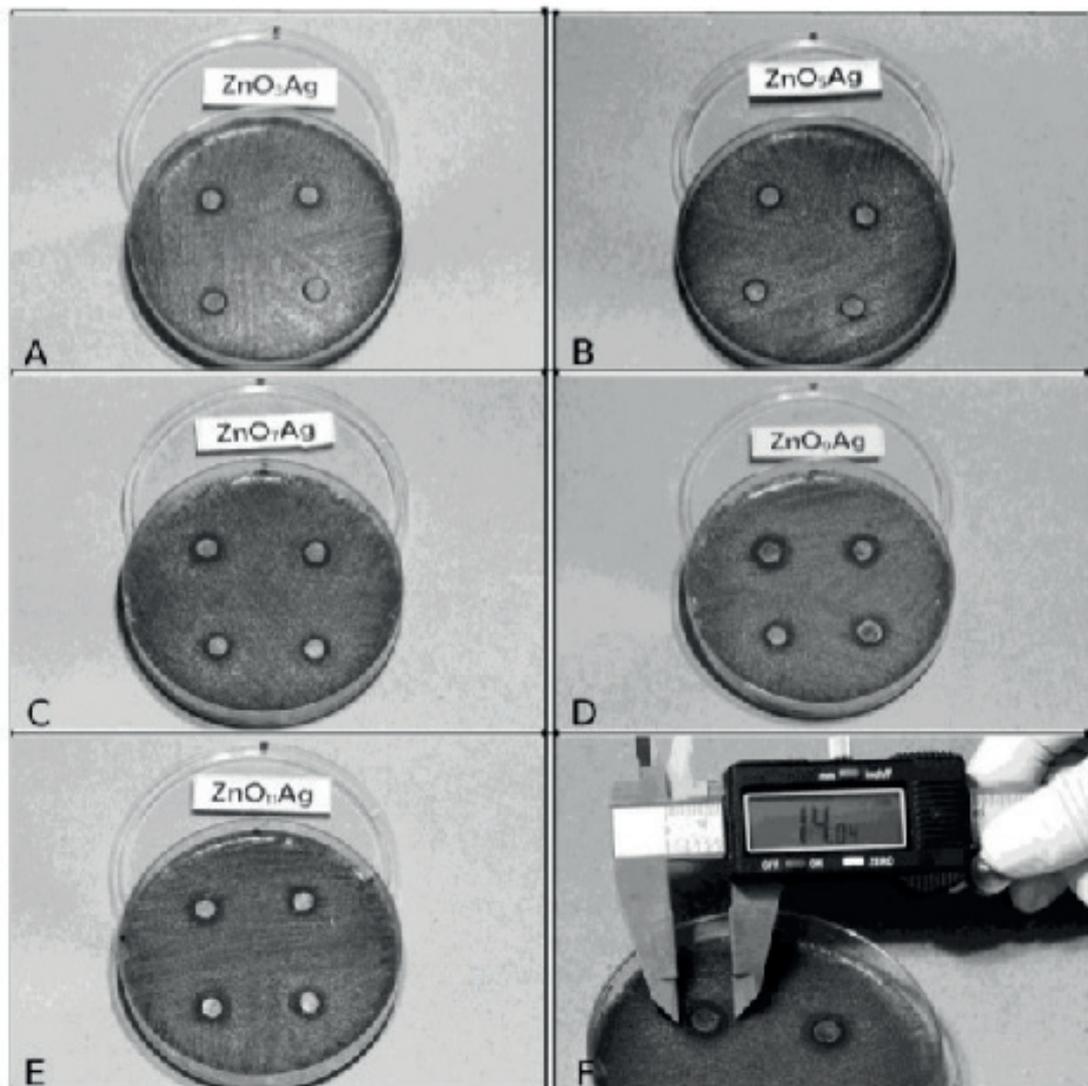


Figura 1 - O halo de inibição formado pelo nanomaterial com potencial antimicrobiano para cinco diferentes concentrações de ZnO:% Ag.

3 | RESULTADOS

Os resultados de XRD do sintetizado são exibidos na Figura 2. Os padrões de XRD estreitam os picos de difração, confirmando a formação de nanopartículas cristalinas ou NCs. A inserção mostrou os padrões de XRD de ZnO e óxido de prata, característicos da estrutura de quartzo de ZnO (JCPDS 36-1451) e estrutura cúbica de Ag_2O (JCPDS 76-1393), respectivamente. O tamanho médio dos NCs ZnO e Ag_2O foi estimado em 28 nm e 30 nm, respectivamente. Os difratogramas das amostras de ZnO, que demonstraram aumento das concentrações nominais de Ag, foram ampliados na região destacada ($30,6^\circ$ a $33,4^\circ$), a fim de facilitar a visualização das alterações nos padrões de XRD (Figura 2b).

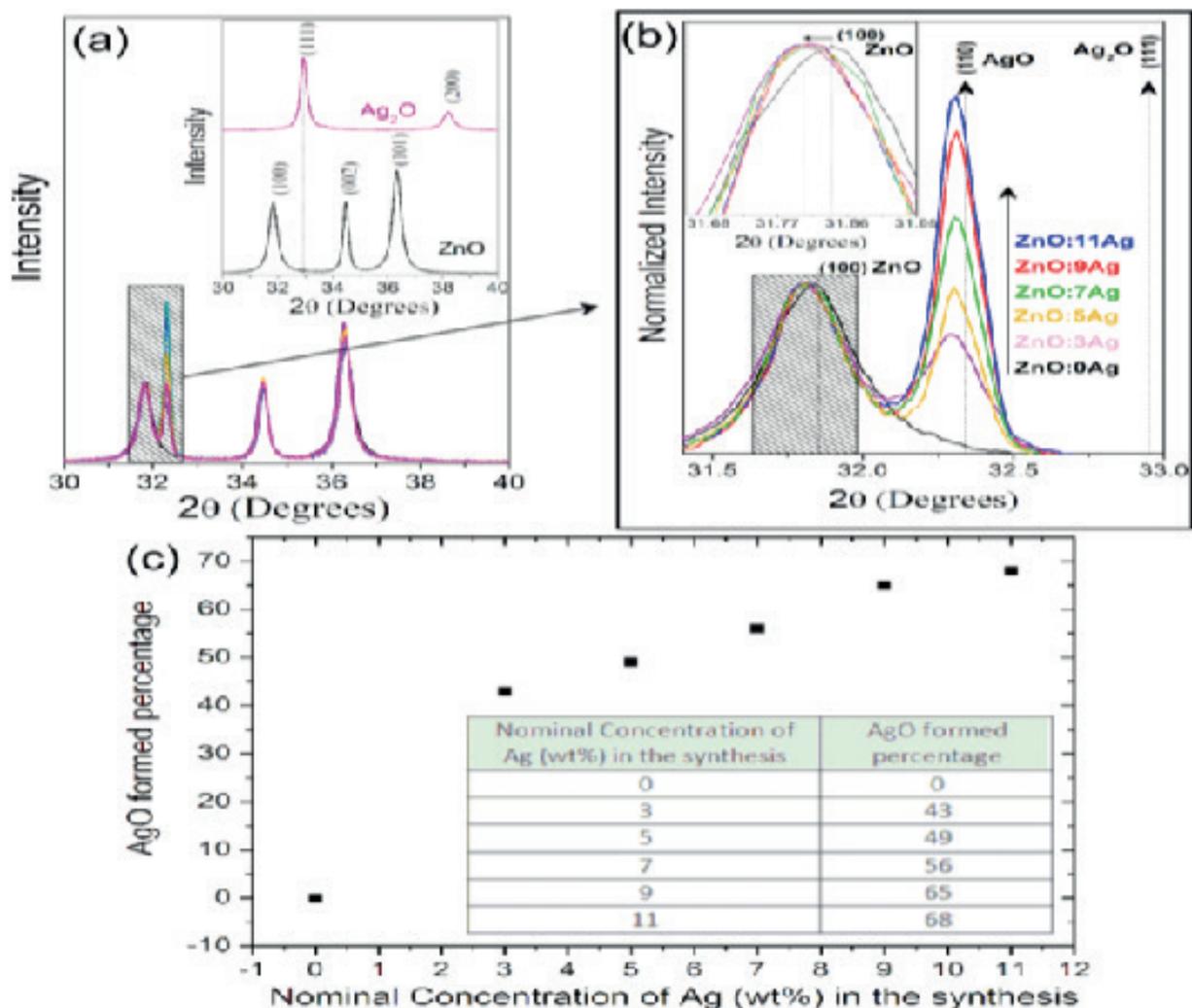


Figura 2. (a) Padrões de XRD das amostras sintetizadas no interior dos NCs ZnO e Ag₂O. (B) Zoom da região destacada. (C) Porcentagem de AgO formada em função da concentração nominal de Ag (% em peso) na síntese.

O pico de difração do ZnO (100) deslocou-se para um ângulo menor com a concentração nominal de Ag, confirmando a incorporação de Ag₂ + nos sítios de Zn₂ + na rede ZnO. Além disso, foi observado um pico de difração em 32.22° característico de AgO (JCPDS 43-1038), intensificando a concentração nominal de Ag. Este resultado confirma a saturação da incorporação de Ag no cristal de ZnO e a formação de AgO NCs. A Figura 2 (c) mostra a porcentagem de AgO formada em função da concentração nominal de Ag (% em peso) na síntese. Observa-se que o aumento na concentração nominal de Ag favoreceu o aumento da formação de NCs AgO, caracterizando a geração do nanobiomaterial híbrido.

O teste de solubilidade demonstrou melhores resultados para solução salina e água destilada. 0,02 mg de NPs foi diluído em solução salina. A medida do halo de inibição demonstrou diferenças significativas de acordo com a concentração de biomaterial, sendo que a concentração de ZnO: 9Ag apresentou melhores resultados, demonstrando alto potencial antimicrobiano (Figura 3).

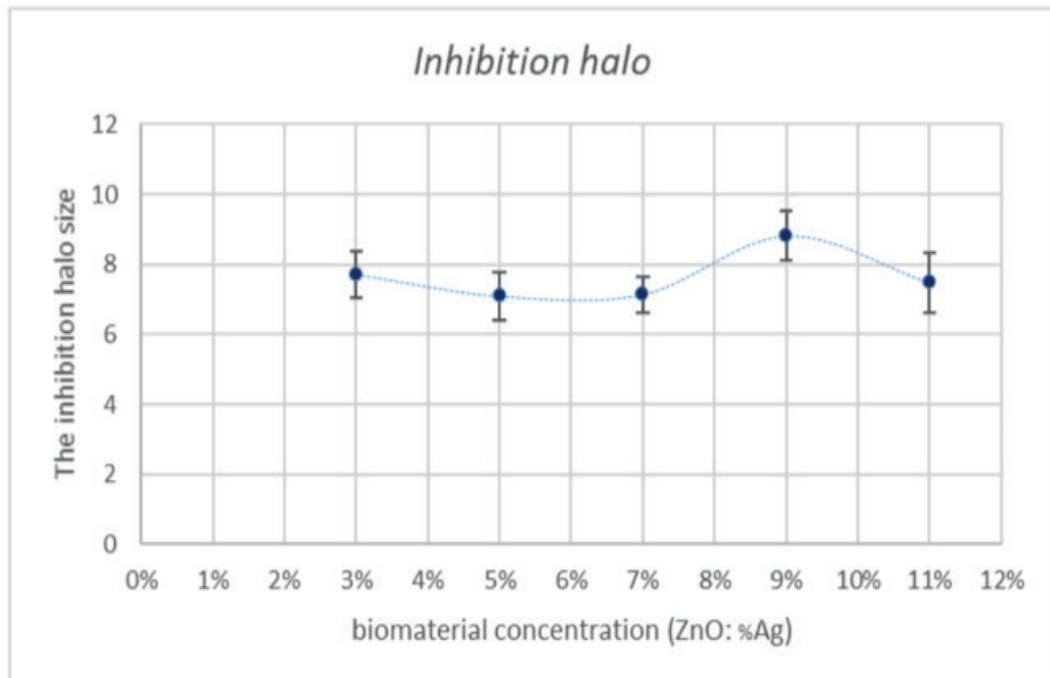


Figura 3. Potencial antimicrobiano demonstrado pelo tamanho do halo de inibição para cinco diferentes concentrações de ZnO:%Ag.

4 | DISCUSSÃO

Desde as civilizações antigas, a prata tem sido amplamente aplicada no tratamento de doenças causadas por fungos, bactérias e vírus e desinfecção da água (AUFFAN et al., 2009). Atualmente observa-se grande variedade de aplicação NPs Ag, seja na forma de pó, incorporado a outros materiais ou em suspensão. Este nanomaterial foi aplicado como agente antimicrobiano e pode ser encontrado em aspiradores de pó, máquinas de lavar roupa, suprimentos médicos, filtros de ar, embalagens para armazenar alimentos, em meias e outros produtos têxteis. (TOLAYMAT et al., 2010).

Segundo os resultados de padrões de XRD, foi confirmado a formação das seguintes NPs no nanomaterial testado: i) ZnO, ii) Ag₂O e iii) ZnO e AgO dopados com Ag em diferentes concentrações. Os nanocristais de ZnO e AgO dopados com Ag têm atividade antimicrobiana contra bactérias Gram-negativas, por criarem fissuras na parede celular da bactéria. Certamente, depois de aumentar a permeabilidade da membrana celular, isso causará a morte celular (GARCÍA-CONTRERAS et al., 2011.).

O desempenho de um novo nanobiomaterial híbrido ZnO dopado com NCs AgO e Ncs de Ag demonstrou eficácia para uso em medicação do canal radicular. Existem vários tipos de bactérias envolvidas nas infecções endodônticas, como *Prevotella intermedia*, sendo esta a bactéria utilizada para simular o ambiente de contaminação endodôntica (MONTAGNER et al., 2014; GOMES et al., 2005). Decidiu-se utilizar a menor quantidade possível de nanobiomateriais híbridos (0,02 mg) sem que isso influencie sua atividade antimicrobiana, pois os íons metálicos são liberados das ligas de fundição e causam danos às estruturas celulares vizinha, ocasionando à inflamação

local (GARCÍA-CONTRERAS et al., 2010). Nesta concentração, o biomaterial testado demonstrou resultados promissores em relação aos halos de inibição.

O Tween 80, Tween 20, água destilada e solução salina foram testados como solventes para preparar o biomaterial. Os melhores resultados foram observados quando utilizada água destilada e solução salina, provavelmente porque os Tween 80 e 20 não fornecem uma solução de homogeneidade do biomaterial, após a mistura mecânica por 1 minuto. Portanto, decidimos usar solução salina, haja vista que este solvente é o diluente mais utilizado pelos cirurgiões-dentistas na prática clínica.

Kishen *et al.*(2008) investigaram a eficiência de nanopartículas na desinfecção dos canais radiculares, realizando dois tipos de experimentos através do exame de propriedades físicas de dois tipos de biomateriais: nanopartículas puras e misturadas com cimento à base de óxido de zinco e eugenol. Na segunda etapa foi estudada em dentina a capacidade das nanopartículas para prevenir a adesão de *E. faecalis*. O estudo demonstrou que as nanopartículas não alteram o fluxo de cimento, mas aumentam, diretamente as propriedades antibacterianas, trazendo vantagens para a desinfecção de canais radiculares.

As nanopartículas de prata possuem atividade antimicrobiana por induzir o surgimento de orifícios na parede celular da bactéria. Nanoestruturas de diferentes tamanhos, formas e propriedades do material têm muitas aplicações em imagiologia médica, testes de diagnósticos clínicos e terapêuticos. A propriedade antibacteriana das nanopartículas também modula o perfil de fosfotirosina de peptídeos bacterianos, o que poderia afetar a transdução de sinal bacteriano e inibir o crescimento dos microorganismos (LARA et al., 2010; SONDI; SALOPEK, 2004; SHRIVASTAVA et al., 2009). Apesar disso, são necessários mais estudos para entender como essas células interagem com NPs em nível molecular (GARCÍA-CONTRERAS et al., 2011).

O estudo atual, relacionou a atividade antimicrobiana de NPs híbridas, compostas por ZnO e Ag, com o objetivo posterior de aprimorar futuramente a eficácia antibacteriana de materiais intracanal. A NPS de ZnO: 9Ag apresentou melhores resultados para o halo de inibição, quando comparada com as outras proporções testadas. O Teste de Kirby-Bauer confirmou ser um método útil para medir e comparar os níveis de atividade inibitória.

5 | CONCLUSÃO

O nanobiomaterial de NCs de ZnO dopado com AgO apresentou inibição bacteriana satisfatória. Já a proporção nominal de 9% de Ag (% em peso) exibiu maior halo de inibição bacteriana quando comparada à outras NPs. Portanto, as NPs híbridas apresentaram um bom potencial antimicrobiano.

REFERÊNCIAS

- ANDRÉS, María T. *et al.* **Antimicrobial Susceptibilities of *Porphyromonas gingivalis*, *Prevotella intermedia*, and *Prevotella nigrescens* spp. Isolated in Spain.** Antimicrobial agents and chemotherapy, v. 42, n. 11, p. 3022-3023, 1998.
- AUFFAN, Mélanie *et al.* **Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective.** Nature nanotechnology, v. 4, n. 10, p. 634, 2009.
- BERRY, Charles W. *et al.* **Antibacterial activity of dental implant metals.** Implant dentistry, v. 1, n. 1, p. 59-65, 1992.
- CARRASCO, E. *et al.* **In vitro Activity of Amoxicillin, Tetracyclines, Azithromycin, Ofloxacin and Metronidazole Against *Porphyromonas gingivalis*, *Prevotella intermedia* and *Fusobacterium nucleatum* strains.** Anaerobe, v. 5, n. 3-4, p. 443-445, 1999.
- CHEN, Yi *et al.* **Ag nanoparticles-decorated ZnO nanorod array on a mechanical flexible substrate with enhanced optical and antimicrobial properties.** Nanoscale research letters, v. 10, n. 1, p. 106, 2015.
- CHENG, Lei *et al.* **Nanotechnology strategies for antibacterial and remineralizing composites and adhesives to tackle dental caries.** Nanomedicine, v. 10, n. 4, p. 627-641, 2015.
- GARCIA-CONTRERAS, René *et al.* **Type of cell death induced by various metal cations in cultured human gingival fibroblasts.** in vivo, v. 24, n. 4, p. 513-517, 2010.
- GARCÍA-CONTRERAS, René *et al.* **Perspectives for the use of silver nanoparticles in dental practice.** International dental journal, v. 61, n. 6, p. 297-301, 2011.
- GOMES, B. P. F. A. *et al.* ***Porphyromonas gingivalis*, *Porphyromonas endodontalis*, *Prevotella intermedia* and *Prevotella nigrescens* in endodontic lesions detected by culture and by PCR.** Oral microbiology and immunology, v. 20, n. 4, p. 211-215, 2005.
- GUINIER, André *et al.* **X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies.** Physics Today, v. 17, 1964.
- HUDZICKI, Jan. **Kirby-Bauer disk diffusion susceptibility test protocol.** 2009.
- KISHEN, Anil *et al.* **An investigation on the antibacterial and antibiofilm efficacy of cationic nanoparticulates for root canal disinfection.** Journal of Endodontics, v. 34, n. 12, p. 1515-1520, 2008.
- LARA, Humberto H. *et al.* **PVP-coated silver nanoparticles block the transmission of cell-free and cell-associated HIV-1 in human cervical culture.** Journal of nanobiotechnology, v. 8, n. 1, p. 15, 2010.
- LOK, Chun-Nam *et al.* **Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles.** Journal of proteome research, v. 5, n. 4, p. 916-924, 2006.
- MONTAGNER, Francisco *et al.* **Beta-lactamic resistance profiles in *Porphyromonas*, *Prevotella*, and *Parvimonas* species isolated from acute endodontic infections.** Journal of endodontics, v. 40, n. 3, p. 339-344, 2014.
- ROCO, Mihail C. **Nanoscale science and engineering: unifying and transforming tools.** AIChE Journal, v. 50, n. 5, p. 890-897, 2004.

ROSENBLATT, A.; STAMFORD, T. C. M.; NIEDERMAN, R. **Silver diamine fluoride: a caries “silver-fluoride bullet”**. Journal of dental research, v. 88, n. 2, p. 116-125, 2009.

SHRIVASTAVA, Siddhartha *et al.* **Characterization of antiplatelet properties of silver nanoparticles**. ACS nano, v. 3, n. 6, p. 1357-1364, 2009.

SLENTERS, Tünde Vig *et al.* **Silver coordination compounds as light-stable, nano-structured and anti-bacterial coatings for dental implant and restorative materials**. Journal of Materials Chemistry, v. 18, n. 44, p. 5359-5362, 2008.

SONDI, Ivan; SALOPEK-SONDI, Branka. **Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria**. Journal of colloid and interface science, v. 275, n. 1, p. 177-182, 2004.

TOLAYMAT, Thabet M. *et al.* **An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: a systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers**. Science of the Total Environment, v. 408, n. 5, p. 999-1006, 2010.

PROCESSAMENTO DE LIGAS Mg-Zn-Ca PARA USO EM IMPLANTES CIRÚRGICOS UTILIZANDO A TÉCNICA DE METALURGIA DO PÓ

Jorge Alberto de Medeiros Carvalho

Centro Federal de Educação Tecnológica Celso
Suckow da Fonseca

Dep. Eng. Mecânica, Angra dos Reis-RJ

José Adilson Castro

Universidade Federal Fluminense - EEIMVR

Programa de Pós-Graduação em Eng.
Metalúrgica, Volta Redonda-RJ

Alexandre Antunes Ribeiro

Instituto Nacional de Tecnologia; Divisão de
Processamento e Caracterização de Materiais,
Rio de Janeiro-RJ

RESUMO: Nos anos recentes, estudos têm sido feito com ligas metálicas a base de magnésio na busca da melhor composição para a fabricação de implantes cirúrgicos ortopédicos biocompatíveis e bioabsorvíveis. Tais características podem levar à eliminação da etapa de remoção do material implantado no paciente após a completa consolidação óssea da região fraturada, evitando um segundo procedimento cirúrgico, o que diminuiria os riscos de contaminação e os custos envolvidos. Uma forma ainda pouco explorada para se chegar à composição adequada das ligas metálicas pretendidas é o uso da técnica de metalurgia do pó. Neste sentido, o presente estudo teve como objetivo estudar o processamento de ligas Mg-Zn-Ca com três diferentes composições pela

técnica de metalurgia do pó, sendo compactadas em dois diferentes níveis de pressões (138MPa e 276Mpa) e posteriormente sinterizadas a 580°C/1h em atmosfera de argônio. Técnicas de análise como microscopia eletrônica de varredura e ultra microdureza vickers foram utilizadas para caracterizar cada uma das amostras. Os resultados levantados apontaram que é possível o uso da técnica de metalurgia do pó para processar ligas a base de Mg-Zn-Ca e que as pressões de compactação utilizadas influenciaram nos resultados de dureza apresentados para diferentes composições de liga. Neste trabalho, a liga sinterizada Mg-54Zn-4Ca apresentou a maior dureza superficial com 124HV e módulo elástico de 16GPa.

PALAVRAS-CHAVE: Materiais bioabsorvíveis, Metalurgia do pó, Ligas de magnésio, cálcio e zinco.

ABSTRACT: In recent years, studies have been done on magnesium based alloys in order to achieve the best composition to manufacture of biocompatible and bioabsorbable orthopedic surgical implants. Such characteristics may eliminate the need of additional surgical procedure for removing the implanted material inside the patient after having the complete bone healing of the fractured region reducing the risks of contamination and surgical costs. Powder metallurgy is still a poorly explored technique

for reaching the suitable composition of the desired metal alloys. In this sense, the present work aimed to study, the processing of Mg-Zn-Ca alloys with three different compositions by powder metallurgy, being compacted at two different pressure levels and then sintered at 580°C/1h under argon atmosphere. Techniques such as scanning electron microstructure and ultra-micro hardness vickers were used to characterize each of the samples. The results showed that is possible to use the powder metallurgy technique to process Mg-Zn-Ca based alloys and that the used compaction pressures influenced on the hardness results presented for different alloys compositions. In this study, the sintered alloy Mg-54Zn-4Ca exhibited the highest surface hardness with 124HV and elastic modulus of 16GPa.

KEYWORDS: Bioabsorbable materials, Powder metallurgy, Magnesium, calcium and zinc alloys

1 | INTRODUÇÃO

O uso de ligas de magnésio com propósitos medicinais não é recente, data do final do século 19 até meados do século 20 quando seu uso em aplicações vasculares e ortopédicas foi diminuído devido à verificação da grande propensão destas ligas para corrosão, elevada produção de hidrogênio no meio hospedeiro e excessiva perda prematura da força mecânica dos dispositivos desenvolvidos à época. Com o desenvolvimento de novas tecnologias de processamento de materiais, as ligas de magnésio voltaram a ser avaliadas por cientistas que buscam o desenvolvimento de implantes cirúrgicos ortopédicos que possam ser biocompatíveis e bioabsorvíveis pelo corpo humano [Witte].

O magnésio oferece propriedades únicas que o qualificam como material biocompatível e bioabsorvível para utilização na confecção de implantes cirúrgicos ortopédicos, tais como: baixa densidade, elevada resistência mecânica, excelente estabilidade dimensional, alta capacidade de amortecimento e elevada reciclabilidade. Em contrapartida, o magnésio possui grande propensão à corrosão e liberação de hidrogênio, principalmente, quando em presença de meios aquosos salinos, como os encontrados nos meios fisiológicos humanos. No entanto, a liberação dos íons provenientes de seu processo corrosivo não impacta negativamente os seres humanos e, dependendo dos elementos de liga utilizados, podem auxiliar no processo de cicatrização e consolidação óssea do membro fraturado [Jemimah et al]. O uso de elementos de liga tais como o cálcio e o zinco podem ser úteis. O cálcio em baixas proporções nas ligas de magnésio (< 5%) pode aumentar a resistência mecânica tanto por solução como por precipitação, diminuindo o tamanho dos grãos e/ou contribuindo para o reforço dos contornos de grão [Witte et al]. O magnésio e o cálcio são elementos majoritários e essenciais ao corpo humano. Assim como o magnésio, o cálcio possui densidade próxima aos ossos (1.55g/cm³) e seus íons ao serem liberados em meio fisiológico humano contribuem para a cicatrização do membro fraturado [Witte et al,

Li et al]. O zinco por sua vez, pode melhorar tanto a resistência à corrosão quanto as propriedades mecânicas do magnésio e é reconhecido como um dos elementos essenciais e mais abundantes no corpo humano e, portanto, seguro para aplicações biomédicas [Li et al, Resende]. Além disso, estudos mostram que a presença de Zn em ligas de Mg reduz a liberação de hidrogênio em meio fisiológico [Xuenan et al, Dhyah Annur et al]. Segundo a bibliografia corrente [Li et al, Cha et al & Bakhsheshi-Rad], não existe um consenso pleno sobre a melhor composição de liga a ser adotada para a confecção de implantes metálicos a base de magnésio que atendam as exigências de bioabsorvidade requerida. Portanto, estudar novas composições de ligas e suas propriedades é de fundamental importância para a confecção deste tipo de material, especialmente quanto a sua resistência mecânica. Neste ínterim, alternativamente a outros processos conhecidos, por exemplo, a fusão e extrusão seguida de resfriamento controlado [Cha et al], o uso da técnica da metalurgia do pó, para a confecção de diferentes composições de liga Mg-Zn-Ca, passa a ser uma alternativa interessante para o processamento de ligas com propriedades adequadas [Dhyah Annur et al]. A sinterização é uma técnica usada para produzir materiais metálicos ou cerâmicos com densidade controlada através de misturas de pós e aplicação de energia térmica. Esta técnica tem sido crucial para o desenvolvimento de novos materiais, tendo crescido em importância na comunidade científica [Suk-Joong]. Wen investigou o magnésio poroso processado através da tecnologia de metalurgia do pó, com porosidade de 35% a 55% e tamanho do poro variando entre 70 e 400 μm . Os resultados indicaram que o módulo de elasticidade e a tensão de escoamento aumentaram com a redução do percentual da porosidade e do tamanho de poros. Além disto, nestas mesmas condições, as propriedades mecânicas do magnésio poroso assemelham-se às do osso esponjoso natural. O compósito de matriz metálica de magnésio obtido por metalurgia do pó permite a incorporação de reforços como a hidroxiapatita (HA) e o polifosfato de cálcio, favorecendo a melhoria das propriedades mecânicas, da resistência à corrosão e biocompatibilidade. O presente trabalho teve como objetivo estudar o processamento de ligas de Mg-Zn-Ca com três diferentes composições pela metalurgia do pó, utilizando dois diferentes níveis de pressões de compactação. A influência dos parâmetros de processamento nas características microestruturais e de resistência mecânica das ligas, foi avaliada através de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de ultra microdureza vickers.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Para a confecção dos compactos verdes, utilizou-se de prensagem uniaxial a frio em prensa da marca Skay, de distintas misturas de pós de Magnésio, Zinco e Cálcio, todos com elevado grau de pureza ($> 97,0\%$) e tamanho de partícula médio de 0.1mm para o Magnésio, 0.06mm para o Zinco e 0.355mm para o Cálcio. A garantia

dos tamanhos de grãos médios apresentados se deu através do uso de etapas de peneiramento em peneiras de mesh padrão. Para o preparo das misturas e da composição em peso das ligas estudadas, utilizou-se de balança de precisão com resolução de 0.001g da marca Marte modelo: AY220 com as composições em peso segundo tabela 1.

Misturas	Percentual em peso (%)		
	Mg	Zn	Ca
A	41,93	53,87	4,20
B	68,99	29,06	1,95
C	94,25	4,76	0,99

Tabela 1: Composição em peso das ligas formadas.

Antes da efetiva compactação em matriz específica e nas pressões de compactação de 138MPa e 276MPa, as misturas foram homogeneizadas manualmente por quinze minutos. O resultado da compactação gerou seis cilindros de diâmetros médios de 10mm e comprimento de 25mm aproximadamente. A tabela 2 apresenta a identificação dos compactos verdes obtidos com suas respectivas pressões de compactação.

Amostras	Ligas	Pressão
1	Mg-53Zn-4Ca	276MPa
2	Mg-29Zn-2Ca	276MPa
3	Mg-5Zn-1Ca	276MPa
4	Mg-53Zn-4Ca	138MPa
5	Mg-29Zn-2Ca	138MPa
6	Mg-5Zn-1Ca	138MPa

Tabela 2: Amostras compactadas nas pressões de 276MPa (1,2 e 3) e 138MPa (4,5 e 6).

Posteriormente à compactação, os compactos verdes obtidos foram sinterizados em atmosfera de argônio, a uma taxa de 10°C por minuto até a temperatura de 580°C, sendo mantidos na temperatura final por uma hora e resfriados no interior da cabine do dilatômetro Netzsch-Dil 402C até a temperatura ambiente. As amostras geradas foram cortadas e embutidas em resina acrílica e preparadas para análise em microscópio eletrônico de varredura e ultra microdurômetro vickers Shimadzu-DUH.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sinterização

A figura 1 mostra a comparação das curvas de sinterização das Amostras-1 e 4.

Observa-se que, para uma mesma composição de mistura, as amostras apresentaram diferenças de dilatação com a variação da pressão de compactação. A Amostra-4 exibiu taxa de dilatação intensa ao atingir temperaturas da ordem de 410°C e posterior contração quando se aproximou de 500°C. Tal fenômeno se deve à formação de fase líquida e a presença de maior quantidade de Zn na mistura cuja temperatura de fusão é da ordem de 420°C. Porém, este comportamento não foi verificado na Amostra-1, na qual o processo de dilatação transcorreu de forma gradual, sem interrupção ou contração visível. Tal fenômeno pode estar relacionado à menor presença de espaços intersticiais na mistura, devido à maior pressão de compactação que permitiu uma rápida acomodação da fase líquida por ventura gerada na sinterização.

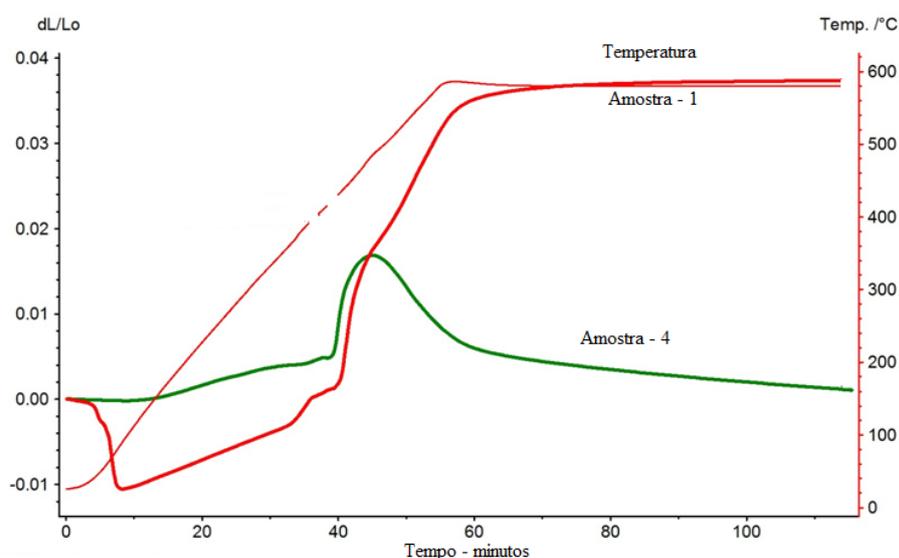


Figura 1: Mg-54Zn-4Ca compactado a 138MPa (curva verde) e 276MPa (curva vermelha)

As curvas de sinterização das Amostras-2 e 5 são comparadas na figura 2. No caso dessas amostras, a mistura de pós possui menor quantidade de Zn e Ca. Nota-se que, ambas as curvas tiveram comportamento semelhante em matéria de dilatação ao longo do tempo, apresentando inclusive, uma taxa de dilatação muito semelhante quando atingiram temperaturas próximas a 490°C. Porém, a Amostra 5 aparentemente exibiu maior taxa de contração, quando comparada com a Amostra-2.

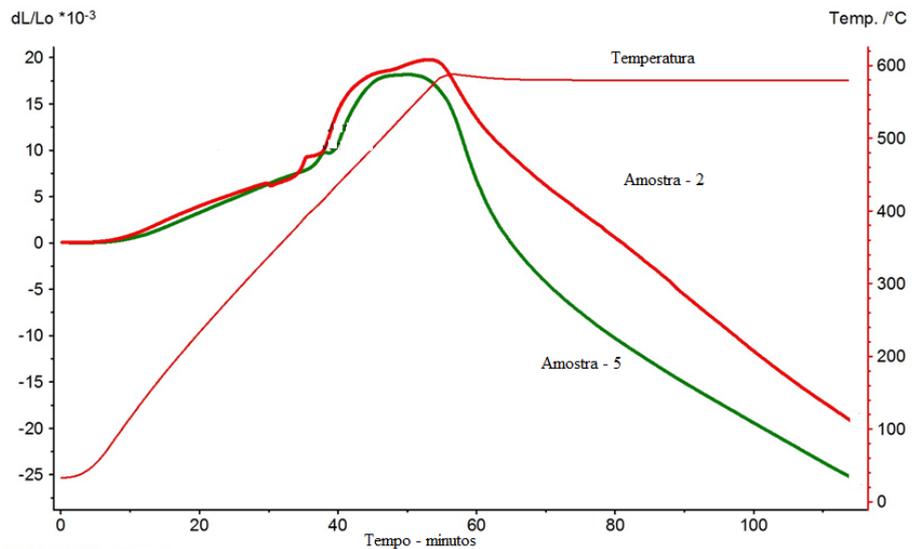


Figura 2: Mg-29Zn-2Ca compactado a 138MPa (curva verde) e a 276MPa (curva vermelha)

Na figura 3, nota-se uma boa semelhança entre as taxas de dilatação das Amostras-3 e 6. Esta semelhança, provavelmente, deve ser devido ao alto teor de magnésio na mistura (94% em peso) e à menor interferência dos demais elementos (Zn e Ca) no processo de sinterização dos corpos de prova. Entretanto, na curva correspondente à Amostra-6 existe uma região com suave retração, próxima a temperatura de 580°C. Na curva da Amostra-3, verifica-se também, uma nítida acomodação inicial da mistura, o que gerou uma contração bastante acentuada ao redor de 160°C.

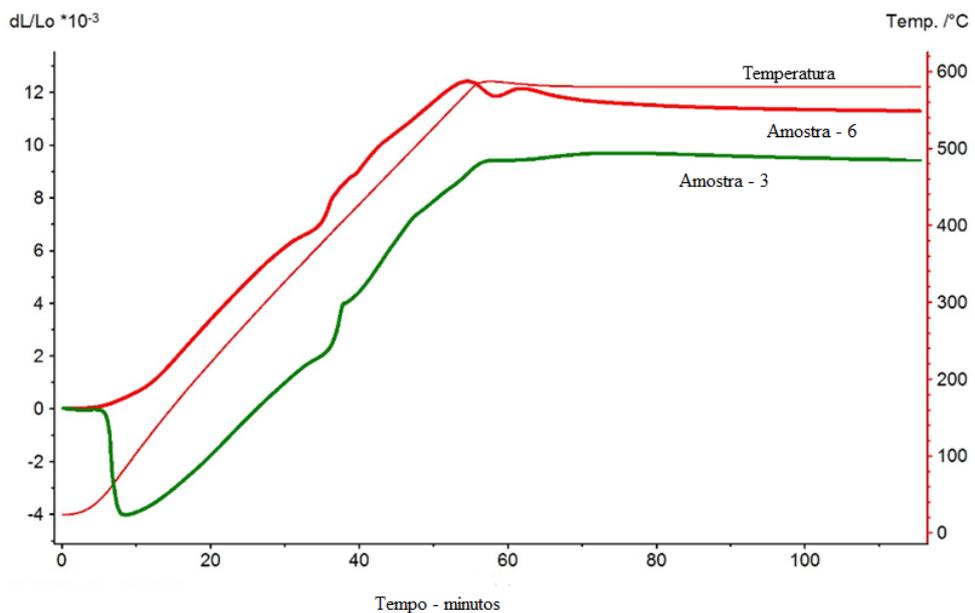


Figura 3: Mg-5Zn-1Ca compactado a 138MPa (curva verde) e a 276MPa (curva vermelha)

3.2 Análise Microestrutural

As microestruturas avaliadas sugerem que as sinterizações realizadas em todas

as condições de misturas e de compactação foram bem sucedidas, demonstrando que a técnica de metalurgia do pó pode ser utilizada para a confecção de diferentes ligas de magnésio para uso como implantes cirúrgicos. Dentre os elementos envolvidos nas ligas avaliadas, o Cálcio possui maior ponto de fusão (842°C) e embora sua presença em % seja menor, sua influência, principalmente na formação de segundas fases, não deve ser descartada. O Magnésio com seu ponto de fusão de 650°C e o Zinco com 419°C são os elementos de maior impacto na formação das ligas envolvidas no presente estudo e, considerando a temperatura de sinterização adotada (580°C) o fenômeno de difusão e transporte durante o processo térmico pode ter sido acelerado nas composições de liga com maior presença do Zinco. Nota-se ainda, a existência de diferenças na distribuição, morfologia e dimensão dos poros formados em cada condição de liga sinterizada. Dhyah et al em estudo recente apresentou resultados que comprovaram que o processo de sinterização na metalurgia do pó é facilitado a partir do aumento do contato entre as partículas, tendo em vista a formação de ligação entre os átomos e às diferenças de tamanho e ponto de fusão dos elementos de liga envolvidos. As figuras 4 a 6 demonstram que o processo de sinterização das ligas envolvidas neste trabalho produziram poros de diferentes tamanhos e morfologias. Para melhor visualização destes feitos, análises microestruturais foram levantadas em todas as condições estudadas. A figura 4 mostra a microestrutura das Amostras-1 e 4. Nota-se que existem diferenças microestruturais sensíveis. A Amostra-1 (figura 4a) apresentou uma microestrutura mais porosa do que a Amostra-4 (figura 4b). Além disso, uma maior presença de αMg foi observada na Amostra-4 (figura 4b).

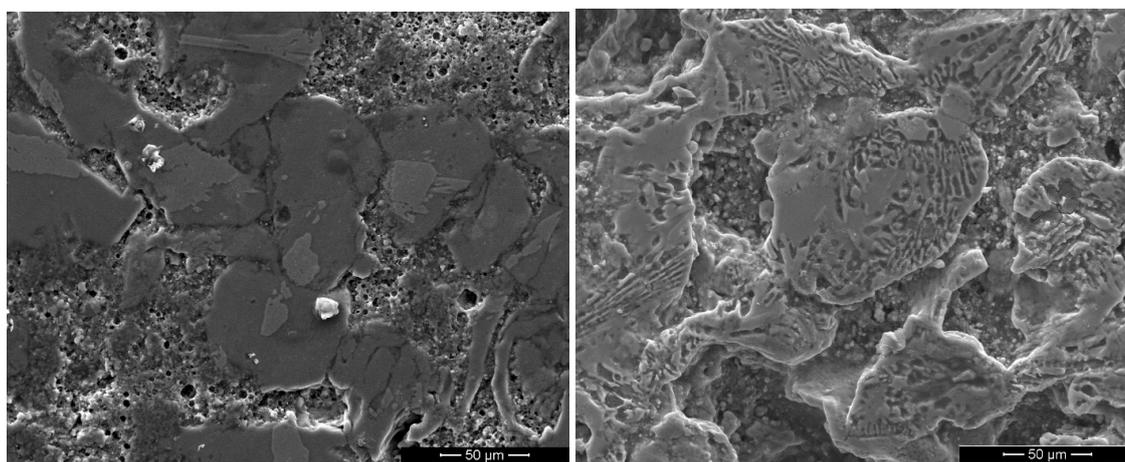


Figura 4: Imagens de MEV com ampliação de 800X: (a) Amostra-1 e (b) Amostra-4.

A figura 5 apresenta as características microestruturais da liga Mg-29Zn-2Ca (Mistura 2) nas duas pressões de compactação adotadas 276MPa (Amostra-2) e 138MPa (Amostra-5). De forma mais evidente, as dimensões dos poros formados e sua distribuição é mais bem notada sendo que a figura 5a, representativa da Amostra-2, apresenta maior quantidade de poros formados que a Amostra-5 (figura 5b) e sua distribuição mais evidenciada.

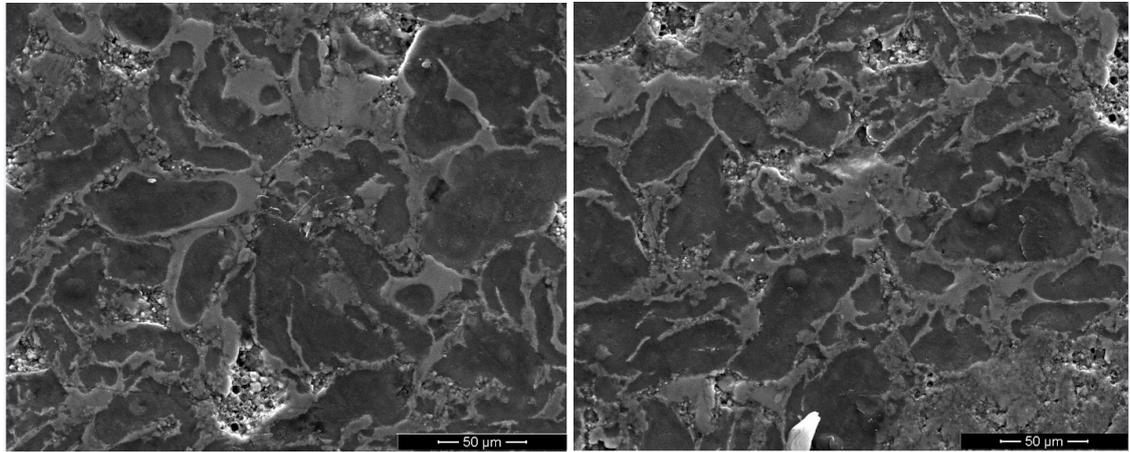


Figura 5: Imagens de MEV com ampliação de 800X: (a) Amostra-2 e (b) Amostra-5.

A figura 6 mostra a microestrutura formada da composição de liga Mg-5Zn-1Ca (Mistura 3) onde demonstra-se ser mais homogênea em matéria de distribuição e tamanho dos grãos formados, tanto para a Amostra-3 (figura 6a) como a Amostra-6 (Figura 6b). Diferente das outras ligas formadas, a menor compactação (Figura 6b) gerou maior quantidade de poros de maiores dimensões e distribuição.

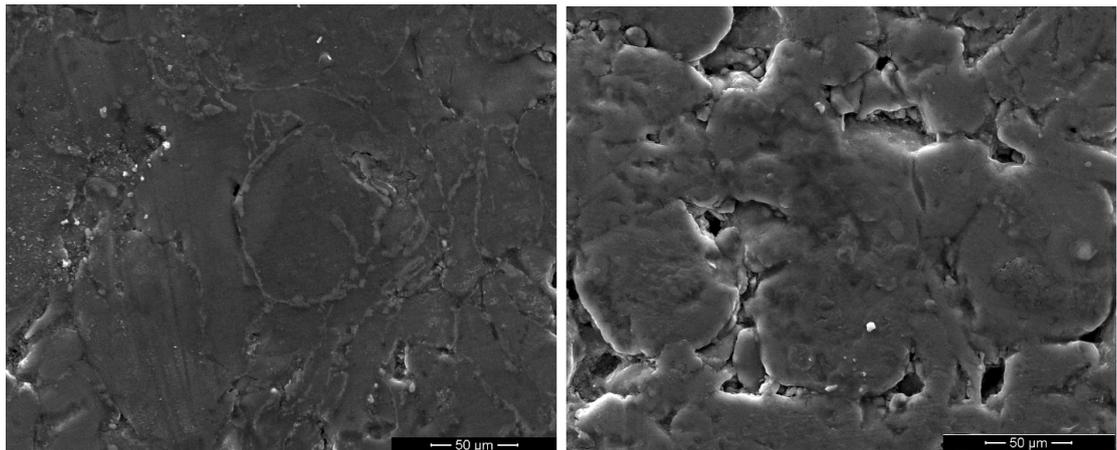


Figura 6: Imagens de MEV com ampliação de 800X: (a) Amostra-3 e (b) Amostra-6.

3.3 Tamanho dos grãos formados

Os grãos formados, seus contornos e morfologia também foram avaliados. Para esta avaliação, ampliações de 1600X foram adotadas. A figura 7 apresenta a morfologia dos grãos e contornos para as três composições de ligas geradas. Nota-se diferenças na morfologia dos contornos de grãos e seus respectivos tamanhos de acordo com a composição da liga avaliada. O esperado refinamento dos grãos e presença de segundas fases formadas nos contornos de grão com o aumento dos percentuais em peso dos elementos Zn e Ca na formulação das ligas de magnésio, pode ser verificado na Amostra- 7b frente a Amostra-7c. Conforme se ampliou os percentuais em peso do Zn e do Ca, na Amostra- (Figura 7a), os grãos formados não apresentaram características de refinamento e seus contornos tiveram mais influência

da porosidade que das segundas fases presentes.

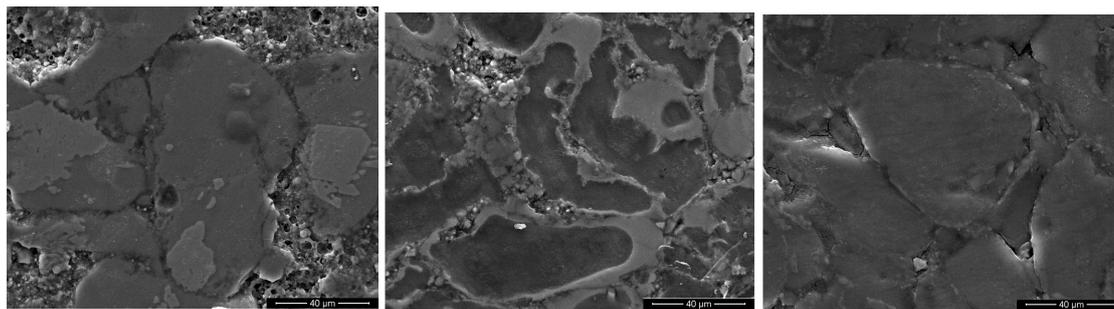


Figura 7: Imagens de MEV com ampliação de 1600X: (a) Amostra-1, (b) Amostra-2 e (c) Amostra-3.

Este efeito pode estar relacionado com o percentual máximo de solubilidade do Zn em ligas de Mg que não deve ultrapassar a 6.2% em peso, dependendo das condições de temperatura e pressão adotadas [Rahman S. W & Medraj M]. Resende já havia observado que ligas de magnésio com percentuais de Zn acima de 3% em peso, pareciam não sofrer efeito em seu tamanho de grão, deixando de sofrer o refinamento do grão esperado e por isso, não mais recebendo o ganho na resistência requerido. Cha et al verificou que em ligas de magnésio com maiores teores em peso de Zn ocorre uma distribuição não uniforme dos átomos, indicando que o Zn é dissolvido para o exterior e para o interior dos limites de solubilidade nas fases de Mg primária e Mg_2Ca , respectivamente. Nas ligas ternárias de Mg-Zn-Ca, o acréscimo do Zn provoca o surgimento da fase intermetálica $Mg_6Ca_2Zn_3$ ligada à fase Mg_2Ca . Este composto intermetálico aumenta na medida em que o percentual de Zn também aumenta. Os autores conseguiram comprovar por microscopia eletrônica que, ao invés do composto intermetálico $Mg_6Ca_2Zn_3$ impedir a corrosão, a fase Mg_2Ca com o Zn dissolvido não se mostrou corrosiva e o incremento da resistência da liga provocada pelo refinamento dos grãos, induzida pela presença das partículas precipitadas mediante mecanismo de fixação (pinning), não se verifica.

3.4 Análise de ultra micro dureza vickers

As análises de ultra micro dureza vickers realizadas neste trabalho, se justificam por ser uma das possíveis formas de verificação da resistência superficial que as ligas de magnésio formadas poderão apresentar, tendo em vista sua morfologia e camada passiva formada. Os resultados médios de dureza vickers e módulo elástico obtidos das amostras compactadas a 276MPa (Amostras-1, 2 e 3) são apresentados na tabela 3.

Amostras	Ligas	HV	Módulo Elástico
1	Mg-54Zn-4Ca	40,5	12GPa
2	Mg-29Zn-2Ca	41,3	17GPa
3	Mg-5Zn-1Ca	31,2	15GPa

Tabela 3: Ultra micro dureza vickers e módulo elástico obtido para as ligas com pressão de compactação de 276MPa.

Nota-se que os resultados de ultra micro dureza vickers levantados apontam para uma maior resistência superficial da liga Mg-29Zn-2Ca (Amostra-2) que as demais ligas formadas a uma mesma pressão de compactação (276MPa). Nota-se ainda, que a liga de menor resistência superficial formada é a liga Mg-5Zn-1Ca, possivelmente, pela pouca ou nenhuma influência dos elementos de liga Ca e Zn na sua formação durante o processo de sinterização. A liga Mg-54Zn-4Ca, que recebeu maiores quantidades percentuais em peso de Zn e Ca em sua formulação teve aparente queda em suas propriedades de resistência superficial, corroborando o já comentado sobre a deteriorização das propriedades mecânicas e anti-corrosivas das ligas de Mg com elevados teores de Zn [Resende]. Os resultados da ultra micro dureza vickers e módulo elástico obtidos das amostras compactadas a 138MPa (Amostras-4, 5 e 6) são apresentados na tabela 4.

Amostras	Ligas	HV	Módulo Elástico
4	Mg-54Zn-4Ca	124,0	16GPa
5	Mg-29Zn-2Ca	41,2	23GPa
6	Mg-5Zn-1Ca	29,0	14GPa

Tabela 4: Dureza vickers e módulo elástico obtido para as ligas com pressão de compactação de 138MPa. (Shimadzu – DUH-211.S).

Para esta situação, a liga que apresentou melhor condição de ultra micro dureza vickers foi a Mg-54Zn-4Ca com 124HV. Porém, seu módulo elástico (16GPa) não acompanhou o incremento obtido na dureza superficial, mostrando certa descontinuidade. As outras ligas avaliadas apresentaram resultados de ultra micro dureza superficial e módulo elásticos com a mesma tendência que as ligas obtidas em maiores pressões de compactação, ou seja, houve um incremento na dureza superficial e módulo elástico da liga Mg-29Zn-2Ca, em relação à liga Mg-5Zn-1Ca. Adicionalmente, nota-se que o módulo elástico da liga Mg-29Zn-2Ca sofreu acréscimo significativo em comparação com a mesma liga com maior pressão de compactação (23GPa x 17GPa). Considera-se que estes resultados podem endossar a presença da fase líquida comentada quando na análise das curvas de sinterização obtidas (Figura 2) e que este processo pode ser o responsável pelo aumento da resistência superficial da amostra analisada. Segundo as análises obtidas para este estudo, a condição de mistura Mg-5Zn-1Ca pouco apresentou diferenças entre uma condição

de compactação ou outra e seus resultados de dureza e módulo elástico, seguiram valores similares aos obtidos para o magnésio puro.

4 | CONCLUSÃO

Neste estudo, o uso da técnica da metalurgia do pó para o processamento de diferentes composições de ligas ternárias de Mg-Ca-Zn pode ser comprovado, bem como, a influência da pressão de compactação das misturas de pós nas características da sinterização e nas microestruturas das ligas formadas. Pode-se concluir também que a influência das diferentes composições de liga na qualidade dos grãos formados após sinterização e o esperado refinamento de seus grãos estão limitados a determinados percentuais de Zn e Ca e que este fenômeno pode ser melhor verificado na liga Mg-29Zn-2Ca. Por fim, conclui-se que a liga Mg-54Zn-4Ca compactada a 276MPa apresentou ultra micro dureza vickers muito superior as outras avaliadas (124HV) e que esta condição deverá ser melhor avaliada em estudos posteriores.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca campus Angra dos Reis pelo incentivo e permissão para o desenvolvimento deste trabalho. À Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia Metalúrgica de Volta Redonda e ao Instituto Nacional de Tecnologia pelo suporte técnico.

REFERÊNCIAS

- Bakhsheshi-Rad, H.R., E. Hamzaha, A.F. Ismailb, M. Daroonparvara, M. Mezbahul-Islam, M. Kasiri-Asgaranic, M. Medrajd, **Microstructure and bio-corrosion behavior of Mg-Zn and Mg-Zn-Ca alloys for biomedical applications**, 2014, Material and Corrosion (65) (12), p: 1178-1187; DOI: 10.1002/maco.201307588
- Cha, P.R., Han, H.S., Yang, G.F., Kim, Y.C., Hong, K.H., Lee, S.C., Jung, J.Y., Ahn, J.P., Kim, Y.Y., Cho, S.Y., Byun, J.Y., Lee, K.S., Yang, S.J. & Seok, H.K.) **Biodegradability engineering of biodegradable Mg alloys**, 2013, Tailoring the electrochemical properties and microstructure of constituent phases. Scientific reports 3, p. 23-67.
- Dhyah Annur, Franciska P. L., Aprilia Erryani, M. Ikhlasul Amal, Lyandra S. Sitorus, and Ika Kartika **The Synthesis and characterization of Mg-Zn-Ca alloy by powder metallurgy process**, 2016, AIP Conference Proceedings 1725, 020032 (2016); doi: 10.1063/1.4945486.
- Jemimah Walker, Shaylin Shadanbaz, Timothy B. F. Woodfield, Mark P. Staiger, George J. Dias **Magnesium biomaterials for orthopedic application: A review from a biological perspective**, 2014 – Journal of Medical Material Research – PartB – Volume 102 – p.1316-1331.
- Li, Z.J, X.N. Gu, S.Q. Lou, and Y.F. Zheng, **The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone**, 2008 Biomaterial, 29(10): p. 1329-1344.
- Resende, C.X., **Estudo de ligas bioabsorvíveis baseadas em Mg** – Tese de Doutorado, 2014 -

Instituto Militar de Engenharia-Rio de Janeiro.

Rahman S. W & Medraj M, **Critical assessment and thermodynamic modeling of binary Mg-Zn, Ca-Zn and ternary Mg-Ca-Zn systems**, 2009, Journal Intermetallics, p. 003-014.

Suk-Joong L. Kan, **Sintering – Densification, grain growth & microstructure**, 2005, Ed. Elsevier. ISBN: 978-0-7506-6385-4.

Wen C.E., Yamata, Y. Shimojima K., Chino Y., Hosakawa H., Mabuchi M.), **Compressibility of porous magnesium foam: Dependency on porosity and pore size**, 2004, Materials Letters.58. p.357 - 360.

Witte, F. **The history of biodegradable magnesium implants: a review**, 2010, *Acta Biomaterial.* 6, p.1680-1692.

Witte, F, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C.J. Wirth, and H. Windhagen, **In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response**, 2005, Biomaterials. 26(17): p. 3557-3563.

Xuenan Gu, Yufeng Zheng, Shengping Zong, Ting Fei Xi, Junqing Wang, Weihua Wang, **Corrosion of, and cellular responses to Mg–Zn–Ca bulk metallic glasses**, 2009, Biomaterial. 31 – p. 1093-1103.

“VIABILIDADE DO USO DE CASCAS DE OVOS NA SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA UTILIZANDO O MÉTODO SOL-GEL

Marilza Sampaio Aguiar

Universidade Estácio de Sá, Departamento de Engenharia.

Rio de Janeiro, RJ.

José Brant de Campos

Universidade do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica.

Rio de Janeiro, RJ.

Marcelo Vitor Ferreira Machado

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense.

Rio de Janeiro, RJ.

Francisco José Moura

Pontifícia universidade Católica, Departamento de Engenharia Química e de Materiais.

Rio de Janeiro, RJ.

Suzana Bottega Peripolli

Universidade do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica.

Rio de Janeiro, RJ.

Vitor Santos Ramos

Universidade do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica.

Rio de Janeiro, RJ.

Adilson Claudio Quizunda

Universidade do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica.

Rio de Janeiro, RJ.

Marla Karolyne dos Santos Horta

Pontifícia universidade Católica, Departamento de Engenharia Química e de Materiais.

Rio de Janeiro, RJ.

RESUMO: Este trabalho descreve a síntese de hidroxiapatita a partir de carbonato de cálcio a partir de materiais orgânicos, como cascas de ovo. Nas sínteses realizadas, utilizou-se a origem biológica do carbonato de cálcio como precursor e, por reação de precipitação com ácido fosfórico, foi convertido em hidróxido de cálcio. Sequencialmente, o precipitado foi envelhecido, filtrado, lavado, seco e calcinado, e depois transformado em hidroxiapatite. A caracterização dos pós produzidos foi realizada por DRX (difração de raios X), BET (Brunauer, Emmett, Teller - visa explicar a adsorção física de moléculas de gás em uma superfície sólida) e MEV (microscopia eletrônica de varredura). A técnica de XRD determinada como uma fase atual de fosfato de cálcio de hidroxiapatita. SEM revelou uma morfologia de partículas finamente divididas. O método BET permitiu o cálculo da área específica e volume de microporos que foram consistentes com a literatura. Os resultados das caracterizações mostraram ser viável a utilização de materiais orgânicos para obtenção de hidroxiapatita conforme as reações realizadas.

PALAVRAS-CHAVE: hidroxiapatita, sol-gel, materiais biológicos.

ABSTRACT: This work describes the synthesis of hydroxyapatite from calcium carbonate from organic materials such as eggshells. In

the syntheses performed, the biological origin of calcium carbonate was used as the precursor and through a precipitation reaction with phosphoric acid, was converted into calcium hydroxide. Sequentially, the precipitate was aged, filtered, washed, dried and calcined, and then transformed into hydroxyapatite. The characterization of the produced powders were performed by XRD (X-ray diffraction), BET (Brunauer, Emmett, Teller - aims to explain the physical adsorption of gas molecules on a solid surface) and SEM (scanning electron microscopy). The XRD technique determined as a present hydroxyapatite calcium phosphate phase. SEM revealed a morphology of finely divided particles. The BET method it allowed the calculation of the specific area and volume of micropores that were consistent with the literature. The results of the characterizations proved feasible to use organic materials for obtaining hydroxyapatite as the reactions performed.

KEYWORDS: hydroxyapatite, sol-gel, biological materials.

1 | INTRODUÇÃO

Apatita é um termo geral que é usado para minerais cristalinos que se apresentam da seguinte maneira: $M_{10} (ZO_4)_6X_2$ onde posições M, Z e X são provavelmente ocupadas por vários produtos químicos metálicos e não metálicos, que promovem diferentes propriedades de acordo com suas características químicas [1,2]. Apatita é a definição de uma família de compostos que possuem estruturas semelhantes, mas não necessariamente, substâncias similares [3].

A forma mais comum é a apatita de cálcio $Ca_{10} (PO_4)_6X_2$. Quando X é igual a (OH^-) , a hidroxiapatita é formada na sua forma estequiométrica [4].

O hidróxido-apatita ou hidroxiapatita (HAP) é um fosfato de cálcio cerâmico [5], cuja identificação e uso estão fortemente relacionados à relação de átomos de Ca / P. Sua forma é estequiométrica $Ca_{10} (PO_4)_6(OH)_2$ com uma relação Ca / P é igual a 1,67. No entanto, razões próximas de 1,5 podem estar relacionadas com composições estáveis [2]. A hidroxiapatita é classificada em função da relação molar Ca / P, variando de 0,5 a 2,06, sendo influenciada pelo método utilizado em sua síntese e também pela síntese realizada em tratamento adicional [7].

As apatitas também são classificadas como biológicas e sintéticas. Apatitas biológicas, hidroxiapatita de cálcio, são vistas como deficientes em cálcio, não carbonos estequiométricos, impuros ou contendo apatita [1].

Eles estão contidos na fase mineral dos tecidos calcificados, como esmalte e osso [8]. Já a hidroxiapatita sintética é um material inorgânico utilizado em defeitos ósseos e como parte da fase mineral dos tecidos calcificados.

Nos últimos anos, os compostos derivados do fosfato de cálcio, em particular a hidroxiapatita, têm sido objeto de investigação intensiva como material de implante, como sistema de cobertura de superfícies de estruturas de aço, como catalisadores de catalisadores, fertilizantes e tratamento de água [1-8]. Esta diversidade de aplicações

para fazer extensa pesquisa objeto é o desenvolvimento de novos materiais ou melhorar sua tecnologia de fabricação.

Geralmente, os métodos de síntese das hidroxiapatitas são divididos de acordo com a temperatura em que foram realizados. A síntese é realizada em altas temperaturas utilizando reações em estado sólido e produz hidroxiapatitas com alta pureza, ordem cristalina e baixas áreas específicas. A síntese é realizada a baixas temperaturas usando técnicas de coprecipitação em solução aquosa para hidrólise e o envelhecimento do precursor pode produzir materiais não estequiométricos com baixa cristalinidade e áreas específicas mais altas [4]. Assim, é importante notar que a composição e o tamanho de partícula da apatita, antes das temperaturas de sinterização e calcinação, afetam o tipo e a quantidade de fases de fosfato de cálcio obtidas juntamente com a fase de hidroxiapatita [9].

Assim, vários métodos de síntese de hidroxiapatita têm sido estudados, como precipitação, técnica hidrotérmica, método de fluxo, eletrocristalização, pirólise, liofilização, irradiação de microondas e sol-gel [10-16].

Na técnica de sol-gel, os géis poliméricos são preparados a maior parte do tempo a partir de soluções. Estas soluções promovem as reações de hidrólise e a condensação dos precursores com a finalidade de formação de partículas coloidais, chamadas solares e posterior formação de uma rede tridimensional. Estas redes podem fornecer uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou cadeias poliméricas (gel de polímero) que imobilizam a fase líquida nos interstícios.

O método sol-gel é um dos melhores métodos de síntese de hidroxiapatita para permitir uma mistura no nível molecular de precursores de cálcio e fósforo. Também induz a formação de hidroxiapatita de alta pureza e homogeneidade usando baixas temperaturas de processamento e a produção de partículas nanométricas. A maior razão de volume de área superficial das partículas nanométricas promove uma melhor osseointegração e isso leva a uma melhor resposta celular [17].

Neste método, a avaliação dos parâmetros de síntese utilizados é muito importante. A presença de variações de parâmetros como o tipo de precursor, temperatura, agitação, pH da solução e tempo de envelhecimento, temperatura de síntese e calcinação e tempo de secagem dos produtos calcinados, entre outros parâmetros de reação, são responsáveis pela formação de diferentes fases finais com hidroxiapatita. [9]

2 | METODOLOGIA

Pós de hidroxiapatita foram sintetizados por conchas como precursores de carbonato de cálcio.

Os procedimentos utilizados para sinterização foram:

- Lavar com água as cascas para remover todos os resíduos e impurezas

presentes;

- Tratamento térmico através de forno 1273 Kelvin por 2 horas para remoção de materiais orgânicos presentes no material biológico;
- Após calcinação, que resulta em óxido de cálcio (CaO), o produto é deixado sob agitação em água deionizada para ser convertida em Ca(OH)_2 ;
- Adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e hidróxido de amônio NH_4OH mantendo o pH entre 9,0 a 11,0.
- A reação é mantida sobre agitação e aquecimento e após liberar toda a água chega-se à hidroxiapatita como produto final.
- O precipitado é filtrado, lavado com água deionizada com a finalidade de remoção de qualquer produto de reação. A hidroxiapatita verde é seca em estufa por 12h.
- O último passo da síntese consiste na calcinação, para proporcionar uma melhor cristalização da hidroxiapatita, nas temperaturas de calcinação de 1073, 1273 e 1373 Kelvin.

Para caracterizar os compostos gerados este trabalho aplicou quatro técnicas analíticas: Difração de Raios X (DRX), a fim de obter a informação cristalográfica do sólido formado; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que caracteriza a morfologia das partículas através de imagens e também fornece na identificação e quantificação básica de amostras por Raios X de Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS); e o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), que descreve a adsorção física de moléculas de gás em uma superfície sólida e serve como base para determinar a área superficial específica de um material.

A determinação das fases da hidroxiapatita foi realizada pela técnica de DRX, onde as medidas foram realizadas com amostras em pó, utilizando um difratômetro XPERT PRO PANalytical com ânodo de cobre (Cu), e realizado um escaneamento 2Teta (10-100) ° com passo 0,05 e tempo de coleta de 100 segundos por etapa. Foi aplicado à metodologia Rietveld para cálculos quantitativos utilizando o software TOPAS Academic, versão 4.1.

As análises de Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) foram obtidas usando o microscópio JEOL JSM 6510 LV usando aceleração de 10:15 kV.

A determinação da área superficial foi realizada com pré-tratamento 573 Kelvin sob vácuo por 12h com equipamento Micromeritics ASAP 2000.

3 | RESULTADOS

O resultado de DRX obtido pelo ajuste quantitativo das fases pelo método de Rietveld pode ser visto nas figuras 1, 2 e 3 a seguir, onde a linha azul do difratograma é o resultado experimental, a linha vermelha ajustada e a linha cinza representa o resíduo (diferença entre experimental e ajustada).

Analisando os resultados, observa-se que a temperatura de calcinação altera a fase obtida na síntese. Ocorre um aumento significativo na porcentagem de hidroxiapatita sintetizada quando a temperatura é aumentada de 1073 para 1273K. Esse aumento percentual torna-se discreto com um aumento subsequente para 1373K.

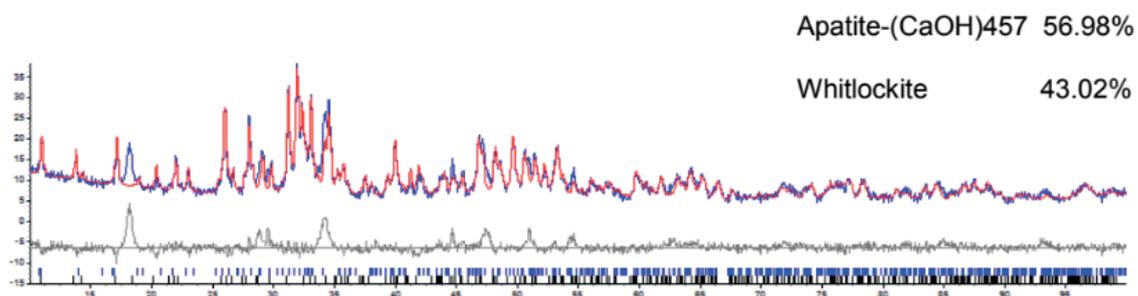


Figura 1: Padrões de DRX da amostra calcinada a 1073K.

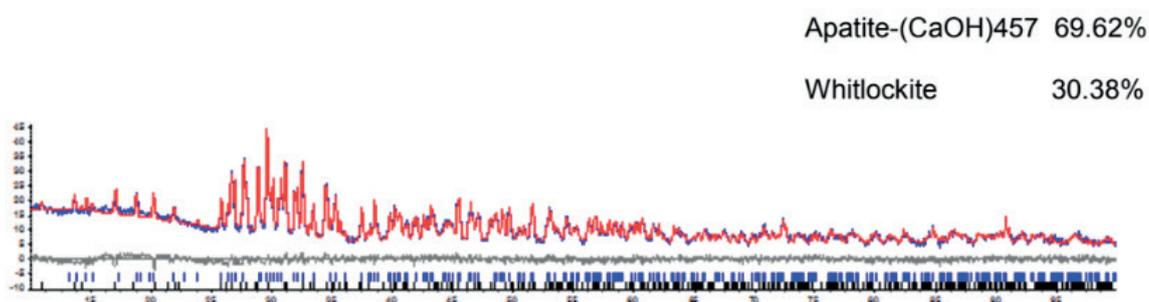


Figura 2: Padrões de DRX da amostra calcinada a 1273K.

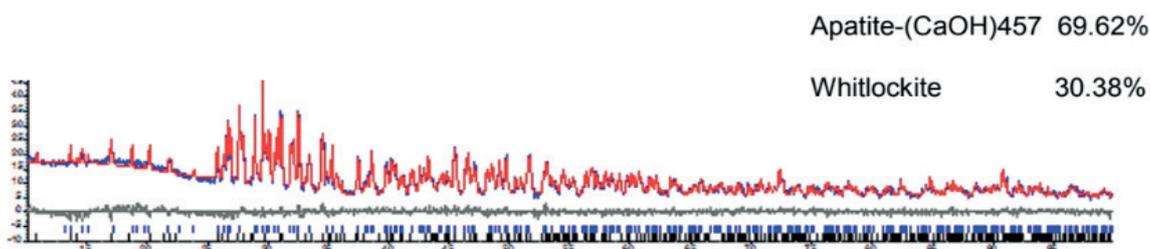
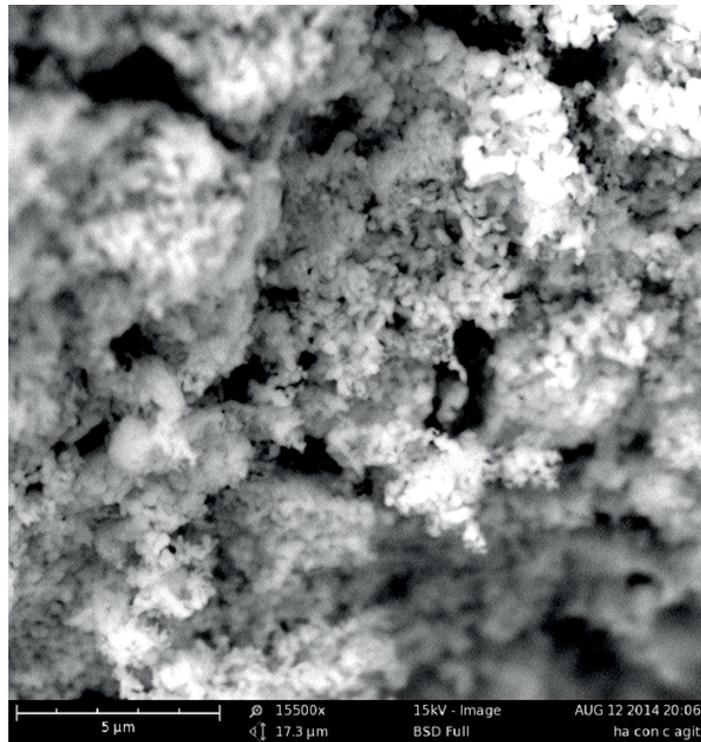
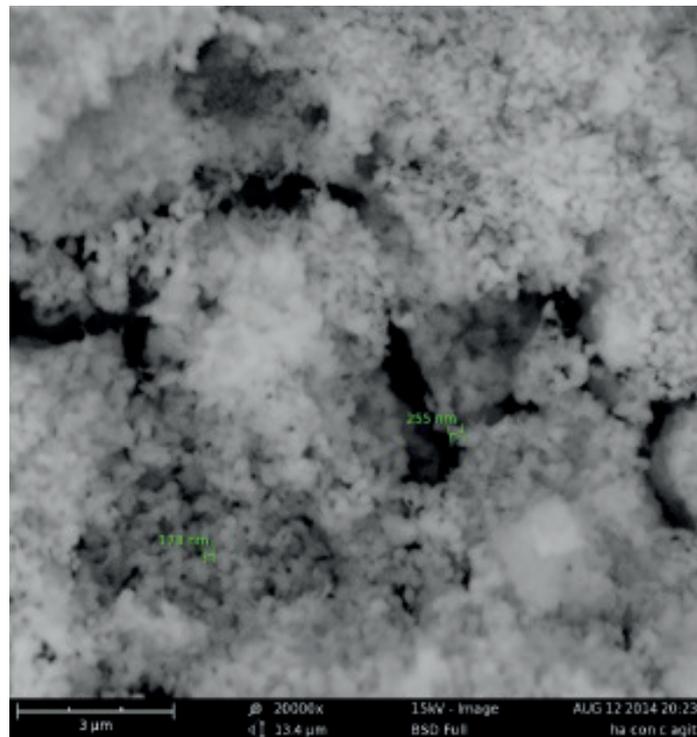


Figura 3: Padrões de DRX da amostra calcinada a 1373K.

As morfologias dos pós-obtidos após a calcinação são mostradas na Figura 4,



a) 15500X

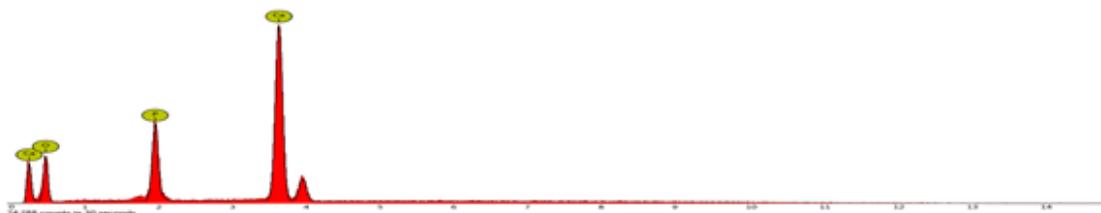


b) 20000x.

Figura 4: microscopia eletrônica de varredura em incrementos de 15500X e 20000X:

As micrografias mostram que as partículas de hidroxiapatita obtidas são agrupadas, o que corrobora a literatura, porque as partículas menores (200nm) tendem a se aglomerar.

A análise EDS mostra que as amostras são basicamente compostas de cálcio, fósforo e oxigênio, o que está de acordo com os elementos que ocorrem naturalmente na literatura de hidroxiapatitas sintéticas, como mostrado na figura a seguir:



Element Number	Element Symbol	Element Name	Confidence	Concentration	Error
20	Ca	Calcium	100.0	30.7	0.7
15	P	Phosphorus	100.0	11.0	1.2
8	O	Oxygen	100.0	58.3	1.7

Figura 5: Análise de EDS

Os resultados das análises mostraram uma redução na área específica de BET e o volume de poros de acordo com o aumento da temperatura de tratamento térmico utilizada, como pode ser visto na Tabela 1.

Temperature calcination	A (m ² /g)	V (cm ³ /g)
No calcination	60	0.0035
1073 K	13	0.0025
1273 K	5	0.001
1327 K	3	0.007

Tabela 1 - Variações da Área Específica de BET (A) e volume de microporos (V) das amostras de acordo com a temperatura de calcinação.

Os resultados mostram que existe uma estreita relação entre as condições de tratamento térmico e as características texturais da hidroxiapatita. A acentuada diminuição da área superficial e do volume de poros com a temperatura de calcinação deve estar relacionada ao material de sinterização, ao crescimento dos cristais e ao colapso dos microporos.

4 | CONCLUSÃO

A investigação dessa rota química para obtenção de hidroxiapatita a partir de materiais biológicos como cascas de ovos, mostrou-se viável para a via de reação investigada, pois, de acordo com os métodos de caracterização utilizados, a hidroxiapatita foi obtida, embora não como fosfato de cálcio monofásico. Houve também uma forte influência da temperatura de calcinação nas duas fases obtidas quanto às propriedades texturais dos pós.

REFERÊNCIAS

- VOLKMER, T. M.; **Obtenção e caracterização de hidroxiapatita porosa pelo método gel casting de espuma para uso como implantes**. 2006. 139 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- MAVROPOULOS, E. ; **Hidroxiapatita como removedora de chumbo**. 1999. 126 p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Escola Nacional de Saúde Pública - Fundação Oswaldo Cruz; Rio de Janeiro.
- RIBEIRO, V.; **Abrasividade pendular e a resistência mecânica das rochas**. 2010. 70 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - Universidade de São Paulo; São Paulo.
- SOUZA, T. S. O.; **Síntese e caracterização da hidroxiapatita, uma revisão da literatura**. 2012. 38 p. Monografia – Colegiado de Ciências Biológicas e da Saúde - Universidade Estadual da Zona Oeste; Rio de Janeiro.
- SANTOS, M.L.; FLORENTINO, A.O.; SAEKI, M.J.; APARECIDA, A.H.; FOOK, Lia M.V.; GUASTALDI, A.C. Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico, **Eclét. Quím. vol.30 no.3 São Paulo July/Sept. 2005**.
- OLIVEIRA, S.V.; MEDEIROS, K.M.; ARAUJO, E.P.; BRAGA, C.R.C.; ARAUJO, E. M.; FOOK, M.V. L. Caracterização química e morfológica do pirofosfato de cálcio obtido por via úmida; **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Vol. 4, No 3 (2009). Disponível em: <http://cct.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/108> acesso em 12 de agosto de 2014.
- COSTA, A. C. F. M.; LIMA, M. G.; LIMA, L. H. M. A.; CORDEIRO, V. V.; VIANA, K. M. S.; SOUZA, C. V.; LIRA H. L.; Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações; **Revista Eletrônica de** <http://cct.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/view/105/123> acesso em 12 de agosto de 2014.
- CAMILO, C. C.; **Escafolde para implantes ósseos em alumina/hidroxiapatita/biovidro: análises mecânicas e in vitro**. 2006. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade De São Paulo; São Carlos, 2006.
- TROMMER, R; M; **Obtenção e caracterização de revestimentos de hidroxiapatita sobre substratos de aço inoxidável 316 L utilizando a técnica de deposição química de vapor assistida por chama**. 2006. 143 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- GUASTALDI, A.C., APARECIDA, A.H., Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos, **Química Nova**, **33**, **6**, **1352-1358**, (2010).
- . OLIVEIRA, M. A. R., PARIS, RIBEIRO, E. C., C., Avaliação do potencial de uso da hidroxiapatita para fertilização de solos, **Química Nova**, **Vol. XY**, **No. 00**, **1-3**, (2013).
- BARAT, R., SERRALTA, J., RUANO, M. V., JIMÉNEZ, E., RIBES, J., SECO, A.; FERRER, J., Biological Nutrient Removal Model No. 2 (BNRÍV2): a general model for wastewater treatment plants, **Science & Technology** | **67.7** | (2013).
- SALATI, G. M., SANTOS M. F.; PARIS, E. C.; Avaliação de hidroxiapatita nanoestruturada como catalisador para a degradação de atrazina, **Anais da Jornada Científica – Embrapa**, São Carlos, São Paulo, (2011).
- SATO, A.G., PARIS, E.C., BUENO, J.M.C., ANDRE, R. S., SILVA; E. L., acesso em outubro de 2013.

Disponível em <http://www.patentesonline.com.br/processo-de-prepara-o-de-catalisadores-de-cobre-suportado-em-hidroxiapatita-e-sua-284441.html>.

SCHRANCK, H.S.C., LINDINO, C.A., C.F. Bataloto, Hidroxiapatita dopada como catalisador na remediação ambiental, **Anais do 53º Congresso Brasileiro de Química**, Rio de Janeiro, RJ (2013).

NATARAJAN, U. V.; RAJESWARI, S. Influence of calcium precursors on the morphology and crystallinity of sol–gel-derived hydroxyapatite nanoparticles. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, p.4601–4611. 2008.

DUARTE, J. M.; BALESTRA, R. M.; MOREIRA, A. C. C., NASCIMENTO, S. F., OLIVEIRA, M. V.; MONTEIRO, M. M.; Comparison of sol-gel routes for synthesis of calcium phosphates. **Anais 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Joinville, SC, Brasil.

ESTUDO DA VELOCIDADE DE ADIÇÃO DOS REAGENTES NA SÍNTESE DE HIDROXIAPATITA PELO MÉTODO SOL-GEL UTILIZANDO CASCAS DE OVOS DE GALINHA COMO PRECURSORES

Marilza Sampaio Aguiar

Universidade Estácio de Sá, Departamento de Engenharia.

Rio de Janeiro, RJ.

José Brant de Campos

Universidade do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica.

Rio de Janeiro, RJ.

Marcelo Vitor Ferreira Machado

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense.

Rio de Janeiro, RJ.

Francisco José Moura

Pontifícia universidade Católica, Departamento de Engenharia Química e de Materiais.

Rio de Janeiro, RJ.

Suzana Bottega Peripolli

Universidade do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica.

Rio de Janeiro, RJ.

Vitor Santos Ramos

Universidade do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica.

Rio de Janeiro, RJ.

Adilson Claudio Quizunda

Universidade do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica.

Rio de Janeiro, RJ.

Marla Karolyne dos Santos Horta

Pontifícia universidade Católica, Departamento de Engenharia Química e de Materiais.

Rio de Janeiro, RJ.

RESUMO: A hidroxiapatita (HAP) tem sido objeto de muitas pesquisas em diversas áreas, principalmente na sua utilização como implante ósseo. O método de obtenção por sol-gel foi escolhido para ser utilizado neste trabalho. Durante a execução da reação, o tempo de gotejamento dos reagentes influencia as características morfológicas e cristalográficas da hidroxiapatita obtida. Neste trabalho, os pós de hidroxiapatita foram sintetizados pelo método sol-gel, com o uso de ovos de galinha como precursores do carbonato de cálcio. Primeiramente as cascas dos ovos foram lavadas e calcinadas a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ para obtenção de óxido de cálcio (CaO) que foi reagido com água para conversão em $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A adição de ácido fosfórico a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi então realizada sob aquecimento e controle de pH entre 9 e 11 por adição de NH_4OH . Neste ponto, várias taxas de adição de reagentes foram estudadas, como adição direta e adição por gotejamento. O gel foi filtrado e lavado com água deionizada com a finalidade de remover qualquer coproduto de reação. A hidroxiapatita verde foi seca em forno por 12h a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. O último estágio da síntese consistiu na calcinação do material obtido após secagem a uma temperatura de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, que foi realizada para obter a caracterização cristalográfica de sólidos e por Espectrometria de Energia Dispersiva de

Raios X, para identificar os elementos químicos presentes. A análise dos espectros de DRX dos pós obtidos mostrou que a taxa de adição dos reagentes influenciou na composição e no grau de transformação de fase dos pós obtidos. Dependendo da adição dos reagentes, obteve-se a hidroxiapatita como fase pura ou como fase amorfa com uma mistura de vários óxidos de cálcio. Na amostra 100% HAP, as medidas de EDS indicaram a presença de Ca, O e P, sem qualquer contaminação.

PALAVRAS-CHAVE: Hidroxiapatita, Cascas de Ovos de Galinha, Velocidade de adição de reagentes.

ABSTRACT: A hidroxiapatita (HAP) tem sido objeto de muitas pesquisas em diversas áreas, principalmente na sua utilização como implante ósseo. O método de obtenção por sol-gel foi escolhido para ser utilizado neste trabalho. Durante a execução da reação, o tempo de gotejamento dos reagentes influencia as características morfológicas e cristalográficas da hidroxiapatita obtida. Neste trabalho, os pós de hidroxiapatita foram sintetizados pelo método sol-gel, com o uso de ovos de galinha como precursores do carbonato de cálcio. Primeiramente as cascas dos ovos foram lavadas e calcinadas a 1000 ° C para obtenção de óxido de cálcio (CaO) que foi reagido com água para conversão em Ca (OH) 2. A adição de ácido fosfórico a Ca (OH) 2 foi então realizada sob aquecimento e controle de pH entre 9 e 11 por adição de NH₄OH. Neste ponto, várias taxas de adição de reagentes foram estudadas, como adição direta e adição por gotejamento. O gel foi filtrado e lavado com água desionizada com a finalidade de remover qualquer co-produto de reação. A hidroxiapatita verde foi seca em forno por 12h a 300 ° C. O último estágio da síntese consistiu na calcinação do material obtido após secagem a uma temperatura de 1000 ° C. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, que foi realizada para obter a caracterização cristalográfica de sólidos e por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X, para identificar os elementos químicos presentes. A análise dos espectros de DRX dos pós obtidos mostrou que a taxa de adição dos reagentes influenciou na composição e no grau de transformação de fase dos pós obtidos. Dependendo da adição dos reagentes, obteve-se a hidroxiapatita como fase pura ou como fase amorfa com uma mistura de vários óxidos de cálcio. Na amostra 100% HAP, as medidas de EDS indicaram a presença de Ca, O e P, sem qualquer contaminação.

KEYWORDS: Hydroxyapatite, Chicken Hulls, Reagent Addition Rate.

1 | INTRODUÇÃO

A hidroxiapatita (HA) é um dos compostos da família de fosfatos de cálcio ($\text{HA} - \text{Ca}(\text{P04})_6(\text{OH})_2$) e é um dos materiais mais atrativos para uso comercial devido à sua vasta aplicação em vários campos, tal como: investigações como material de implante, como sistema de cobertura para superfícies de estruturas metálicas, como catalisador, suporte para catalisadores, fertilizantes, e no tratamento de efluentes. Em função deste fato, ela tem sido largamente estudada nos campos da pesquisa teórica e aplicada.

Recentemente, o interesse principal na síntese de hidroxiapatitas não é somente controlar sua estequiometria, mas também controlar as características de forma, tamanho e aglomeração das suas partículas, pois foi demonstrado que muitas das suas aplicações dependem, principalmente, destas características texturais. O controle sobre a microestrutura dos pós é um grande desafio dos métodos de síntese, pois se sabe que com o controle da nucleação e do crescimento do cristal, é possível obter produtos com uniformidade de tamanho e forma de partículas.

A hidroxiapatita pode ser sintetizada de várias formas, sendo o método mais comum a precipitação, com os quais quantidades apreciáveis de material são obtidas e economicamente facilmente reproduzível. No entanto, deve controlar o pH, a temperatura da reação, o tempo de reação, a atmosfera de tratamento e relação Ca / P de os reagentes, para evitar o aparecimento de outras fases tais como β -TCP, que não apresentam as mesmas aplicabilidades da hidroxiapatita.

Dependendo do método de síntese (síntese em fase sólida, através do processo sol-gel, por tratamento Hidrotérmico com irradiação de micro-ondas, ou de fusão precursores sólidos a altas temperaturas, etc.) utilizado para a produção de Hidroxiapatita, diferentes tipos de material serão obtidos.

O método sol-gel aplicado à síntese de hidroxiapatita tem apresentado inúmeras vantagens sobre as outras metodologias de síntese, tais como: condições reacionais de baixas temperaturas, sem utilização de vácuo e com alta pureza dos produtos obtidos. Neste método, a avaliação dos parâmetros de síntese utilizados é muito importante, pois variações no tipo de percussor usado, na temperatura, agitação, pH e tempo de envelhecimento da solução, temperatura e tempo de secagem e de calcinação, dentre outros parâmetros reacionais, fazem com que diferentes fases da hidroxiapatita sejam obtidas, sendo possível obter pós nanométricos, de natureza dispersa e alta estabilidade. A necessidade de obter HA nanométrica com características específicas tem levado pesquisadores a avaliar o uso da técnica sol-gel na síntese dos pós. Esta técnica exerce influência na cristalinidade, na morfologia e na quantidade de fase do material obtido.

A obtenção de hidroxiapatita com uma granulometria de cristais com tamanho de submícron a nano favorece a sua utilização, tanto como biomaterial, quanto como catalisador.

Este projeto sugere a utilização de casca de ovos de galinha como fontes fornecedoras de cálcio para a síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel (com controle de pH, temperatura, tempo de envelhecimento das soluções, etc.), conjugada ao tratamento térmico dos produtos precipitados no meio aquoso.

O objetivo será verificar a influência da velocidade de adição do ácido fosfórico, já que este parâmetro é um fator importante na formação da Hidroxiapatita, por ser responsável pela mudança do pH da fase sol.

2 | METODOLOGIA

Os pós de hidroxiapatita serão sintetizados com a utilização de cascas de ovos de galinha como percussores de carbonato de cálcio. Primeiramente todos os resíduos das cascas de ovos serão lavados em água corrente para a retirada das impurezas. O tratamento físico-químico consiste na calcinação realizada em forno mufla com temperatura de 1000 °C por 2h e tem como objetivo a queima e volatilização de qualquer material orgânico agregado ao material biológico. Através da etapa de calcinação obteremos como produto o óxido de cálcio (CaO) que será reagido com água deionizada em excesso, sob agitação constante, com o objetivo de sua total conversão em Ca(OH)_2 . Com a presença da espécie Ca(OH)_2 proveniente da conversão dos restos biológicos no meio aquoso, será realizada a adição de ácido fosfórico em diversas velocidades, mantendo-se o pH controlado entre 9,0 e 11,0, através da adição em paralelo de NH_4OH . Neste ponto duas velocidades de adição dos reagentes foram estudadas, 5 mL/min (rápida) e 20 mL/min (lenta), já que a velocidade de gotejamento está diretamente relacionada à cinética da reação. O meio foi mantido com agitação constante e aquecimento. Ao final do processo o gel foi obtido.

O gel foi deixado em repouso para decantar e, posteriormente foi filtrado e lavado com água deionizada com o objetivo da retirada de qualquer coproduto reacional. A hidroxiapatita verde foi seca em estufa durante 12h. A última etapa da síntese consistiu na calcinação do material obtido após a secagem na temperatura de 1000 °C. As amostras foram caracterizadas por três métodos de análise: Difração de Raios X (DRX), que foi realizada para obter a caracterização cristalográfica de sólidos; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que objetivou a caracterização da morfologia das partículas e análises de Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), para identificar os elementos químicos presentes e, conseqüentemente, o mineral obtido.

3 | RESULTADOS

Para caracterização da fase semiquantitativa em todas as amostras, medidas de difração de raios X foram realizadas em um Panalytical X'Pert Pro, utilizando a radiação Cu, 40 kV e 40 mA, um período de varredura de 10° a 100°, com passos de 0,05° e tempo de contagem de 300 s por etapa. A quantificação de fases utilizou o método Rietveld, juntamente com a abordagem dos parâmetros fundamentais.

A análise dos espectros de DRX dos pós de Hidroxiapatita obtidos, adotando-se diferentes velocidades de adição de ácido, demonstrou que a velocidade de adição de ácido apresentou influência na composição e na cristalinidade dos pós-obtidos, como pode ser visto na figura a seguir:

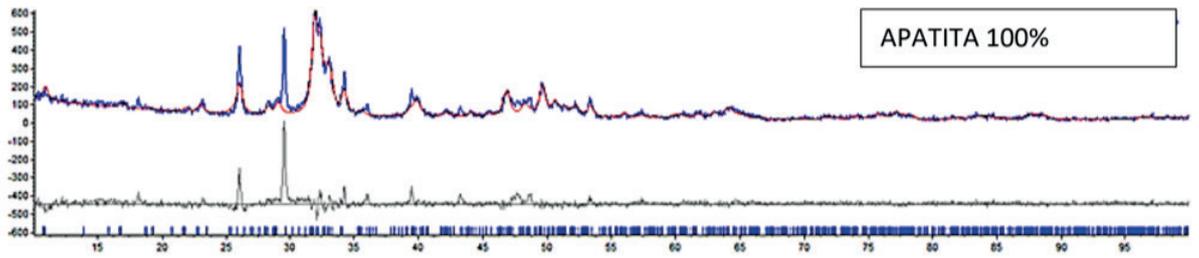


Figura 1: ADIÇÃO DE H_3PO_4 NA VELOCIDADE DE 20 mL/min – LENTA

Em todas as figuras, a linha vermelha é o difratograma ajustado pelo método de Rietveld segundo o software TOPAS, a azul representa o difratograma experimental dado pelo teste de difração de raios-X e a linha cinza, representa a diferença entre as linhas azul e vermelha respectivamente.

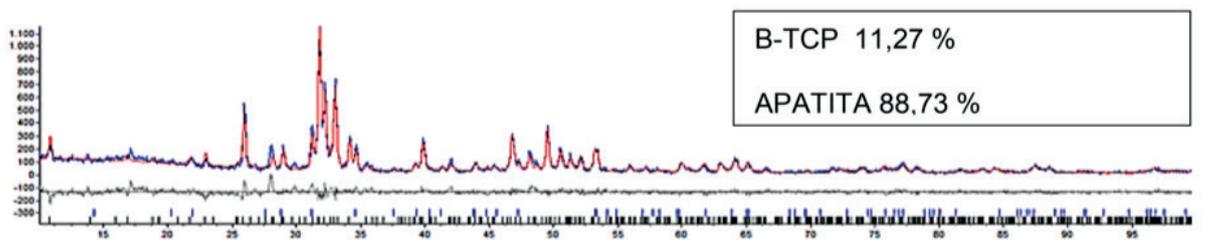


Figura 2: ADIÇÃO DE H_3PO_4 NA VELOCIDADE DE 5 mL/min – RÁPIDA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) foi realizada utilizando FEG-SEM Jeol 7100FT com 15kV.

LENTA

RÁPIDA

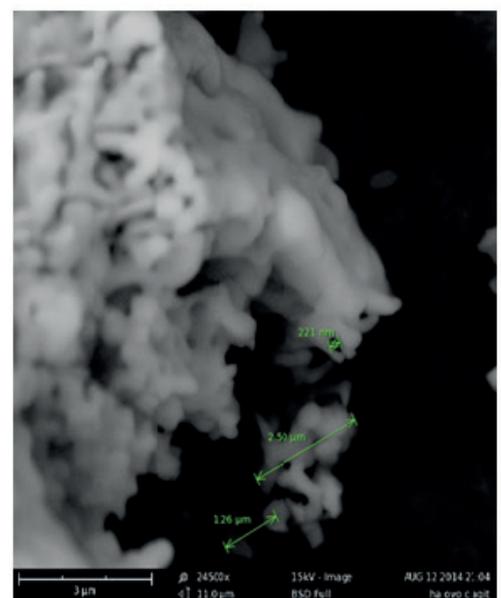
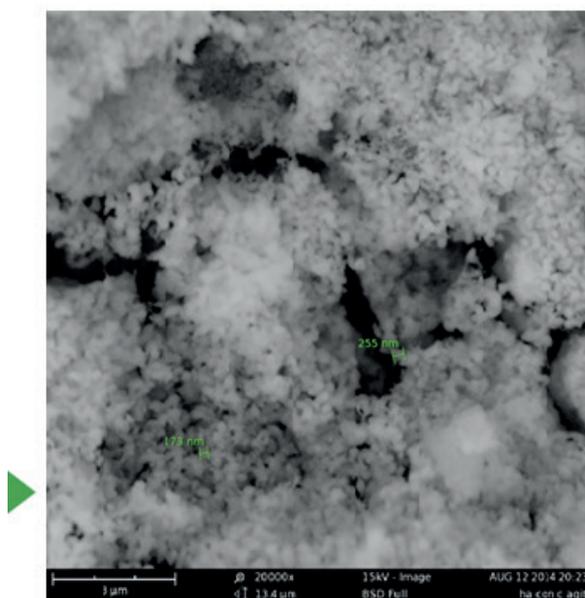


Figura 3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura com um aumento de 20000 vezes, das amostras que utilizaram a adição de H_3PO_4 na vazão de 5 mL/min (rápida) e 20 mL/min (lenta).

Esses resultados demonstraram que a morfologia dos pós indica que os aglomerados são formados por partículas que apresentam ampla distribuição de tamanho e que a velocidade de adição de ácido não apresentou influência significativa no diâmetro dos aglomerados.

O mapeamento EDS revelou a presença de Ca, P, O e H nas duas amostra, indicando que somente a hidroxiapatita foi obtida.

Element Number	Element Symbol	Element Name	Confidence	Concentration	Error
6	C	Carbon	100.0	22.2	1.2
8	O	Oxygen	100.0	62.3	2.1
15	P	Phosphorus	100.0	8.4	1.9

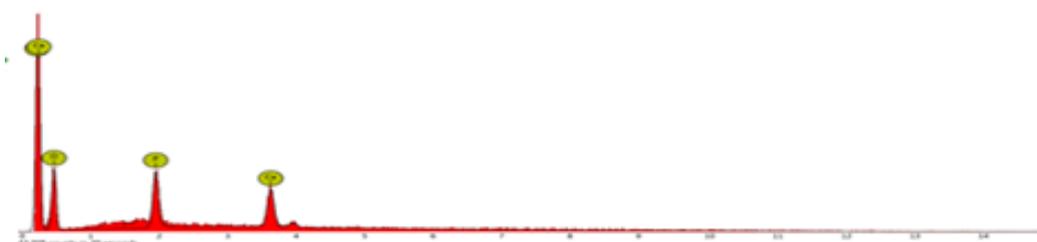


Figura 4: Resultados de EDS para a mostra sintetizada com o uso de H3PO4 na vazão de 5 mL/min.

Element Number	Element Symbol	Element Name	Confidence	Concentration	Error
20	Ca	Calcium	100.0	30.7	0.7
15	P	Phosphorus	100.0	11.0	1.2
8	O	Oxygen	100.0	58.3	1.7

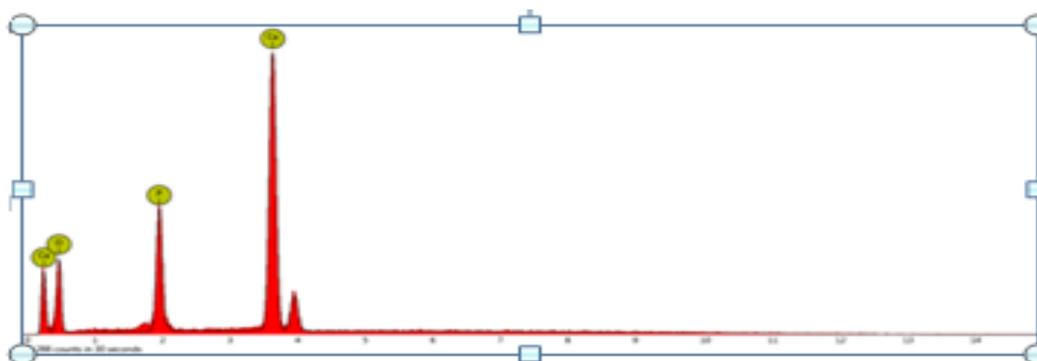


Figura 5: Resultados de EDS para a mostra sintetizada com o uso de H3PO4 na vazão de 20 mL/min.

4 | CONCLUSÃO

A obtenção de pós-estequiométricos de hidroxiapatita depende da velocidade de adição do ácido fosfórico durante a síntese. A rápida adição do ácido fosfórico interfere na formação das fases uma vez que o pH do meio reacional é alterado, ocasionando a formação de uma segunda fase de β -TCP.

REFERÊNCIAS

- A. C. F. M. Costa; M. G. Lima; L. H. M. A. Lima; V. V. Cordeiro; K. M. S. Viana; C.V. Souza; H. L. Lira; **Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações**; Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.3, pag. 29-38; 2009.
- Volkmer, T. M.; **Obtenção e caracterização de hidroxiapatita porosa pelo método gel casting de espuma para uso como implantes**. 2006. 139 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Mavropoulos, E.; **Hidroxiapatita como removedora de chumbo**. 1999. 126 p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Escola Nacional de Saúde Pública - Fundação Oswaldo Cruz; Rio de Janeiro.
- Sampaio, M. A., Di Lello, B. C., de Campos, J. B., **Síntese de Hidroxiapatita Nanométrica pelo Método Sol-Gel a Partir de Materiais Biológicos**, 21º CBECIMAT, Cuiabá, MT, Brasil 2014.
- Guastaldi, A.C., Aparecida, A.H., **Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos**; Química Nova, 33, 6, 1352-1358, (2010).
- Natarajan, U. V.; Rajeswari, S. **Influence of calcium precursors on the morphology and crystallinity of sol-gel-derived hydroxyapatite nanoparticles**. Journal of Crystal Growth, v. 310, p.4601–4611. 2008.
- Duarte, J. M.; Balestra, R. M.; Moreira, A. C. C., Nascimento, S. F., Oliveira, M. V.; Monteiro, M. M.; **Comparison of sol-gel routes for synthesis of calcium phosphates**.; Anais 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Joinville, SC, 2012.
- Hwang, K., Y. Lim, **Preparation and characterization of sol-gel hydroxyapatite and its electrochemical evaluation for biomedical applications**; Surf. & Coat. Techn.. 115 (2-3) (1999) 172.
- K. Hwang, J. Song, B. Kang, Y. Park, **Surf. & Coat. Tech.** 123 (2-3) (2000) 252.
- A. Bezzi, G. Celotti, E. Landi, T.M.G. Torreta, I. Sopyan, A Tampieri, **Mat. Chem. and Phys.** 78 (3) (2003) 816.
- Aparecida, A. H.; Silva, A. C.; Braga, F. J. C.; 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 21 a 25 de novembro de 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil.

MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS EM HIDROXIAPATITA SINTETIZADA PELO MÉTODO SOL- GEL UTILIZANDO A CASCA DO OVO DE GALINHA COMO PRECURSOR

Marilza Sampaio Aguiar

Universidade Estácio de Sá, Departamento de
Engenharia.

Rio de Janeiro, RJ.

José Brant de Campos

Universidade do Rio de Janeiro, Departamento de
Engenharia Mecânica.

Rio de Janeiro, RJ.

Marcelo Vitor Ferreira Machado

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia Fluminense.

Rio de Janeiro, RJ.

Francisco José Moura

Pontifícia universidade Católica, Departamento de
Engenharia Química e de Materiais.

Rio de Janeiro, RJ.

Suzana Bottega Peripolli

Universidade do Rio de Janeiro, Departamento de
Engenharia Mecânica.

Rio de Janeiro, RJ.

Vitor Santos Ramos

Universidade do Rio de Janeiro, Departamento de
Engenharia Mecânica.

Rio de Janeiro, RJ.

Adilson Claudio Quizunda

Universidade do Rio de Janeiro, Departamento de
Engenharia Mecânica.

Rio de Janeiro, RJ.

Marla Karolyne dos Santos Horta

Pontifícia universidade Católica, Departamento de
Engenharia Química e de Materiais.

Rio de Janeiro, RJ.

RESUMO: A proposta deste trabalho é determinar uma das mais importantes propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos, a dureza. O material de trabalho é uma cerâmica hidroxiapatita (HAP), sintetizada usando cascas de ovos de galinha como precursor e uma HAP comercial. Determinaram-se valores de microdureza Vickers preliminares para corpos de prova produzidos com HAP de cascas de ovos de galinha, a fim de definir um importante parâmetro experimental para prosseguimento da pesquisa, a força de aplicação do indentador sobre a superfície dos corpos de prova. Outro parâmetro experimental, o tempo de aplicação do indentador, foi definido pela normalização pertinente. Uma vez considerando estes parâmetros experimentais, foram obtidas medidas de microdureza Vickers para novos corpos de prova, tanto para a HAP sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha como para a hidroxiapatita comercial para fins comparação de resultados. A caracterização microestrutural dos materiais, bem como de seus corpos de prova, foi realizada pelos ensaios em microscópio eletrônico de varredura, onde obteve-se o tamanho médio das partículas das hidroxiapatitas (comercial e cascas de ovos de galinha), de difração de raioX em conjunto com as análises termogravimétricas feitas para os pós e as imagens de microscopia para determinar tamanhos de partículas.

Comparando-se os resultados de microdureza Vickers obtidos e os dados estatísticos calculados, percebe-se que os mesmos apresentaram uma razoável semelhança, com a média das medidas de dureza Vickers para os corpos de prova de HAP oriunda de cascas de ovos de galinha diferindo em cerca de 10% dos valores da HAP comercial. **PALAVRAS-CHAVE:** Hidroxiapatita, Cascas de Ovos de Galinha, Microdureza Vickers, Caracterização Mecânica e Microestrutura.

ABSTRACT: The proposal of this work is determine one of most important mechanical properties of brittle materials, the hardness. Our work brittle materials are hydroxyapatite (HAP) synthesized using chicken eggs shells as precursors and commercial hydroxyapatite. We have been determined some preliminary Vickers microhardness measurements of this HAP sample, which were used to define an important experimental parameter, that is the indenter application force upon the sample surface. Another important experimental parameter, time of force application, have been determined by pertinent standards. Once assuming this experimental parameters, we have measured the Vickers microhardness to HAP synthesized from chicken eggs shell samples and have compared them with Vickers microhardness measures obtained to commercial HAP samples. These microhardness measures are part of mechanical characterization proposal in this research to these two types of hydroxyapatites. Microstructural characterization to these materials and to the samples produced from them, have been achieved using a field emission scanning electron microscope and have obtained the mean size of these HAP particles, using X-ray diffraction and thermogravimetric analysis too. Comparing the Vickers microhardness results obtained and analyzing the statistical values calculated, could be noted that theses results have a reasonable similarity. The average to samples of hydroxyapatite using chicken eggs shells as precursor differing around 10% of the average to commercial hydroxyapatite samples.

KEYWORDS: Hydroxyapatite, Chicken Eggs Shell, Vickers Microhardness, Mechanical and Microstructural Characterization

1 | INTRODUÇÃO

Com o avanço das pesquisas voltadas ao desenvolvimento de novos materiais biocompatíveis, isto é, materiais que não apresentam rejeições (reações adversas do sistema imunológico à tecidos implantados), os estudos com HAP (hidroxiapatita) tem recebido grande destaque nas últimas décadas, haja vista a similaridade que este material tem com a fase inorgânica dos tecidos ósseos e sua propriedade osteocondutora. Tais características biológicas conferem a mesma, uma qualidade diferenciada como biocerâmica bioativa capaz de ser amplamente utilizada em implantes ósseos [1].

Desde que os implantes ósseos começaram a ser utilizados na medicina e odontologia, não havia tido a possibilidade das Engenharias Mecânica e de Materiais, em conjunto com as Ciências Médicas, de terem em mãos um material

cerâmico que pudesse ser sintetizado para fins de pesquisas e aplicações de tão boa biocompatibilidade óssea quanto este, o que ressalta o caráter interdisciplinar das pesquisas envolvendo HAP, a qual passou a ser estudada e trabalhada apenas nas últimas décadas do século XX, como veremos a adiante. Os primeiros relatos de implantes/enxertos ósseos que obtiveram sucesso são do ano de 1820, quando Walker, apud Shena (1985) [2], realizou o transplante de um osso autógeno (tecido pertencente ao próprio indivíduo) em um homem. No início do século XX, os transplantes ósseos obtiveram grande popularidade na medicina, porém com sucessos questionáveis [2]. Durante a segunda guerra mundial, estimularam-se os enxertos autógenos (aqueles em que o doador é o próprio receptor), alógenos (aqueles em que os doadores e receptores são da mesma espécie) e xenógenos (nos quais doadores e receptores são de espécies distintas). Desde as publicações dos primeiros sucessos com enxertos ósseos alógenos em humanos, no fim da década de 60, êxitos e também equívocos aconteceram na escolha de biomateriais nas técnicas de cirurgia e reabilitação protética, na análise mecânica de problemas e materiais e na terapia periodontal [2].

As pesquisas na área de biomateriais têm visado a obtenção de materiais que satisfaçam os requisitos biomecânicos necessários a um implante e ao mesmo tempo, que sejam compatíveis com o meio bioquímico celular circundante. Devido a semelhança de composição química entre a hidroxiapatita (HAP) e os ossos e dentes dos vertebrados, ela tem sido o principal material pesquisado como biomaterial para implantes ósseos [2]. Quando a hidroxiapatita (HAP) é colocada em contato com o osso, atua inicialmente como uma prótese e, em seguida, como um suporte para regeneração dos tecidos [2]. Hidroxiapatitas (HAP) obtidas por diversos métodos e usando diferentes precursores (elementos a partir dos quais ocorre a síntese) têm sido avaliadas em animais e humanos. E em todos os casos documentados, esse material cerâmico a base de fosfato de cálcio tem demonstrado apresentar um alto grau de biocompatibilidade com tecidos duro e mole [2]. A hidroxiapatita é indicada para recuperação de perdas ósseas, em geral, deformidades ósseas, preenchimentos de alvéolos após extração, regularização de rebordo alveolar, como protetor do complexo dentino/pulpar direto, dentre outras aplicações clínicas na medicina humana e veterinária (inclusive em cirurgias de correção estática e funcional) e na odontologia, na qual é mais usada para evitar perda óssea após restauração ou extração de dentes. Pinos de titânio revestidos com hidroxiapatita são utilizados no implante para substituição da raiz [3]. Outras aplicações deste composto bioquímico têm sido no tratamento de tumores, ainda dentro da área de ciências da saúde, e no setor ambiental. Em tratamentos oncológicos, a hidroxiapatita é usada como suporte para ação prolongada de drogas anticancerígenas. Esses medicamentos são introduzidos no paciente em blocos de HAP porosa, o que permite um tratamento com liberação gradual da droga no organismo (Fulmer et al, 1992) [3]. Na linha de controle ambiental, o composto tem sido trabalhado como catalizador na decomposição de compostos orgânicos clorados poluentes provenientes da indústria metalúrgica e da incineração

do lixo industrial (Nishikawa et al, 1992) [3]. Dentro deste ramo, a hidroxiapatita ainda se revela um catalizador efetivo para desidratação e desidrogenação de álcoois primários para aldeídos e cetonas, a altas temperaturas (Parris e Armor, 1991) [3]. E por fim, a área ambiental contempla mais uma aplicação da hidroxiapatita, pois este composto possui uma elevada capacidade de remover metais pesados, não só da água e solos contaminados, mas também de dejetos industriais (Ma et al, 1993) [3]. Por todas as características descritas anteriormente, que derivam de anos de pesquisas específicas com esse tipo de material, conclui-se que a HAP é um material cerâmico bioativo e que apresenta uma extraordinária biocompatibilidade [4]. Ou seja, todo o conhecimento gerado durante essas últimas décadas de trabalhos científicos com essa biocerâmica, vem sendo voltado para aplicações de interesse das ciências médicas e conseqüentemente, para nós seres humanos. Tendo em vista a importância de suas aplicações, a síntese, a caracterização de sua microestrutura e a determinação das propriedades mecânicas de diferentes tipos de hidroxiapatita, de origens natural e sintética, têm sido determinadas ao longo dos últimos anos de pesquisas, para que uma completa caracterização e um domínio sobre o conhecimento de determinados comportamentos mecânicos deste material biocompatível seja alcançado. Dentro de todo esse vasto contexto, o presente trabalho tem por finalidade imediata a determinação da microdureza Vickers (caracterização mecânica) em conjunto com a caracterização microestrutural (determinação das fases presentes) de uma hidroxiapatita produzida através do método sol-gel [4] e que utiliza a cascas de ovos brancos de galinha como precursor. Fica evidente que, por ser um trabalho pioneiro com o precursor utilizado em conjunto com o próprio método de síntese, esta pesquisa é bastante relevante visando também a continuidade do processo de aquisição conhecimento sobre o material em questão, o que proporcionará uma completa caracterização do mesmo. O conhecimento de algumas propriedades mecânicas desta biocerâmica, pode ser obtido a partir da determinação experimental de microdureza Vickers (HV), por exemplo, o coeficiente de tenacidade a fratura (KIC) e o módulo de elasticidade (E) são outras propriedades que teoricamente podem ser determinadas partindo-se de medições de microdureza. Sendo assim, medidas de microdureza em materiais, além de fornecer-nos a capacidade que o material terá de resistir a uma impressão mecânica, podem contribuir diretamente para a determinação de outras propriedades mecânicas dos mesmos, além dos efeitos do encruamento devido às deformações plásticas causadas no material [5]. Tendo sido exposto esse conteúdo introdutório, tem-se em seqüência, uma revisão bibliográfica onde colocam-se pesquisas importantes e sintonizadas com este presente trabalho, as quais foram realizadas tanto com hidroxiapatitas de origem sintética, como hidroxiapatitas que foram sintetizadas a partir de sistemas biológicos (naturais), tal como é o caso do material em estudo.

2 | METODOLOGIA

Como descrito por Marilza Sampaio et al em [4], devido à grande aplicabilidade que possui, nosso material de estudo, tem sido objeto de várias pesquisas, tanto no campo de desenvolvimento de novos materiais, quanto na área de suas tecnologias de fabricação. Sendo assim, diversos métodos de síntese de hidroxiapatita têm sido investigadas, dentre alguns podemos citar: a precipitação, método de fluxo, pirólise, técnica hidrotérmica, eletrocristalização, liofilização, irradiação por micro-ondas e o método sol-gel [17]. Na pesquisa citada acima, os autores aplicam o método sol-gel à síntese de hidroxiapatita, já que segundos os mesmos [4], este método apresenta algumas vantagens em relação aos outros métodos, como por exemplo: condições reacionais de baixas temperaturas sem utilização de vácuo e alta pureza dos produtos obtidos. Além disso, os produtos obtidos via a utilização do método sol-gel possuem uma granulometria de cristais cujo tamanho varia do submícron ao nanometro, o que favorece sua utilização como biomaterial e também como catalizador. Os pesquisadores utilizaram uma reação sol-gel (com controle de pH, temperatura, tempo de envelhecimento das soluções, etc.), junto com o tratamento térmico dos produtos precipitados no meio aquoso.

Após o estudo detalhado das reações, verificou-se que a rota mais adequada é a que utiliza o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em presença de ácido fosfórico em meio amoniacal (ilustrada na equação VII). Foi observado que a reação em pH entre 10 e 11 e com relação $\text{Ca/P} = 1,67$ produziu os melhores resultados, com a identificação da fase hidroxiapatita pura no produto reacional. Os pós produzidos pelos diferentes métodos foram tratados termicamente nas temperaturas de 600 oC, 800 oC, 1000 0C. Após o tratamento térmico, os pós foram analisados por técnica de difração de raios-X (DR-X), caracterizando a hidroxiapatita produzida. A partir da melhor rota estabelecida, foi adotada, em 2014, a seguinte metodologia para a obtenção e posterior caracterização de hidroxiapatita oriunda da casca do ovo da galinha [4]:

- Síntese do composto hidroxiapatita pelo método sol-gel;
- Separação e secagem do precipitado do meio reacional;
- Tratamentos térmicos do precipitado a diferentes temperaturas, entre 600 °C e 1000 °C;
- Caracterização dos pós obtidos a partir de DR-X, MEV, B.E.T. e medição de tamanho de partícula;
- Análise do efeito da mudança da metodologia de síntese por precipitação, feita no estudo anterior, para a metodologia sol-gel, sobre a morfologia, cristalinidade e tamanho de partícula do produto.

Uma vez tendo obtido os pós provenientes da pesquisa acima, buscou-se produzir corpos de prova com esse material particulado de hidroxiapatita, afim de realizar-se as medições de microdureza Vickers sobre a superfície dos mesmos.

Com a finalidade de produzir os primeiros corpos de prova de hidroxiapatita

sintetizada a partir de cascas de ovo de galinha, os quais foram destinados a testes preliminares (que serão expostos e discutidos no próximo capítulo) para determinação dos parâmetros experimentais que seriam usados na pesquisa, utilizou-se uma prensa hidráulica uniaxial modelo Contenco Pavitest. Nesta, foi aplicada uma força média de compressão de 4000 kgf durante 20 minutos, afim de formar os corpos de prova de hidroxiapatita que seriam utilizados na definição dos parâmetros experimentais. Como o diâmetro da matriz cilíndrica de aço temperado 4340, era de 24 mm, pôde-se obter uma tensão média durante a prensagem de aproximadamente 86,8 MPa.

Ainda durante essa fase inicial, os corpos de prova foram sinterizados durante duas horas à temperatura de 1000°C, tendo sido aquecidos a partir da temperatura ambiente a uma taxa média de 10,7°C por minuto, aproximadamente.

Um destes dois corpos de prova produzidos (o que estava completamente íntegro após a sinterização) foi testado no microdurômetro da marca Panambra, modelo Pantec HDX-1000TM (figura 13), afim de definir o melhor (quanto à definição da impressão resultante deixada sobre a superfície do corpo) parâmetro de força a ser usado no penetrador/indentador.

O parâmetro de tempo de atuação do penetrador Vickers do microdurômetro foi de 15 segundos, já que a norma ASTM C1327 – 08 [28] indica que deve ser usado um intervalo de tempo de 10 a 15 segundos de atuação. Neste caso, decidimos por usar o tempo máximo de atuação do penetrador, a fim de termos impressões definidas o máximo que pudéssemos, haja vista a falta de contraste que o material (hidroxiapatita) apresenta.

Antes de serem realizadas as medições de microdureza Vickers preliminares, a superfície do corpo de prova a ser testada, foi devidamente lixada com uma lixa Norton T223 granulometria 400.

Tendo sido definido o parâmetro de 200 gf para a força aplicada pelo indentador, visto que foi o parâmetro que ocasionou uma impressão resultante mais bem definida dentre os testados (50 gf, 100 gf e 200 gf), e o tempo de aplicação da força tendo sido fixado em 15 segundos (com auxílio da norma já mencionada), novos corpos de prova de hidroxiapatita derivada de cascas de ovos de galinha e de hidroxiapatita comercial foram produzidos, afim de se ter dados para confrontação das medidas tomadas para o material produzido pelo grupo de pesquisa.

Dando continuidade à pesquisa com os parâmetros experimentais já definidos, produziu-se 6 (seis) corpos de prova de hidroxiapatita sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha e 3 (três) corpos de prova de hidroxiapatita comercial. Para tanto, utilizou a prensa hidráulica uniaxial da fabricante M. Moutinho – Máquinas Operatrizes, Ferramentas em Geral e Abrasivos, modelo EVA 6052.

Para a conformação dos corpos de prova, utilizou-se uma matriz de aço 4340 com 15,20 mm de diâmetro e uma força de 4000 kgf durante 20 minutos, totalizando uma tensão média aplicada de aproximadamente 216,25 MPa.

Medidas das dimensões dos corpos de prova foram realizadas antes e depois do

processo de sinterização dos mesmos, sendo utilizado para tanto, um paquímetro digital da marca LEE TOOLS, modelo 684132 e duas balanças conferiram as respectivas massas dos corpos de prova antes e pós-sinterização.

A preparação dos corpos de prova envolveu novamente duas etapas: o procedimento de sinterização, o qual foi repetido, ou seja, realizado durante duas horas a temperatura de 1000 °C para todos os novos corpos de prova produzidos, com a mesma taxa média de aquecimento que o anterior, utilizando o mesmo forno Mufla já descrito e os lixamentos das superfícies dos corpos de prova antes dos ensaios de microdureza Vickers, que foram realizados com o mesmo modelo de lixa também mencionado anteriormente.

Foram utilizados para os ensaios de microdureza Vickers que podem proporcionar trincamento nas superfícies dos corpos de prova, dois corpos de prova. Um de cada tipo de hidroxiapatita (casca de ovo e comercial). Realizaram-se três indentações Vickers em cada um destes corpos de prova utilizando o microdurômetro do LACAM, já mencionado anteriormente. As indentações que buscaram causar trincas nas superfícies dos corpos de prova foram feitas com cargas de 300 gf, 500 gf e 1000 gf durante 30 s de aplicação do indentador em cada uma das superfícies [8]. As imagens de algumas destas indentações serão exibidas no próximo tópico.

Três procedimentos foram realizados a fim de caracterizar estruturalmente os materiais e corpos de prova produzidos com os mesmos, foram realizadas as análises microscópicas com os pós das duas hidroxiapatitas utilizadas nesta pesquisa, difração de raio-X em corpos de prova e pós e a análise termogravimétricas de ambos os pós.

3 | RESULTADOS

Sendo assim, após ensaios de microdureza Vickers realizados nos corpos de prova preliminares, definiu-se que o parâmetro de força a ser utilizado na pesquisa seria o de 200 gf, pois garantiria melhor nitidez, haja vista a falta de contraste que os corpos de prova de hidroxiapatita possuem, dentre os testados (50 gf, 100 gf, 200 gf). Valores mais elevados, 300 gf, 500 gf, 1000 gf não foram testados devido a propensão que eles já oferecem a formação de possíveis trincas, o que descartaria as indentações. O parâmetro de tempo definido foi de 15 s, já que é o tempo mínimo estabelecido em norma para os testes de microdureza Vickers no tipo de material que temos.

Ponto	Força (gf)	Microdureza Vickers (HV)
A	100	52,25
B	100	49,07
C	200	38,46
D	50	95,10

Tabela 1 – Valores preliminares de microdureza Vickers medidos em função das forças aplicadas.

As figuras a seguir ilustram dois histogramas das medidas de microdureza Vickers nos corpos de prova de hidroxiapatita sintetizada usando cascas de ovos de galinha como precursor e o histograma plotado para as medidas feitas nos corpos de prova de hidroxiapatita comercial, mostram no eixo das ordenadas o número de medidas e no eixo das abscissas o intervalo dentro do qual a referente quantidade de medidas foi observada.

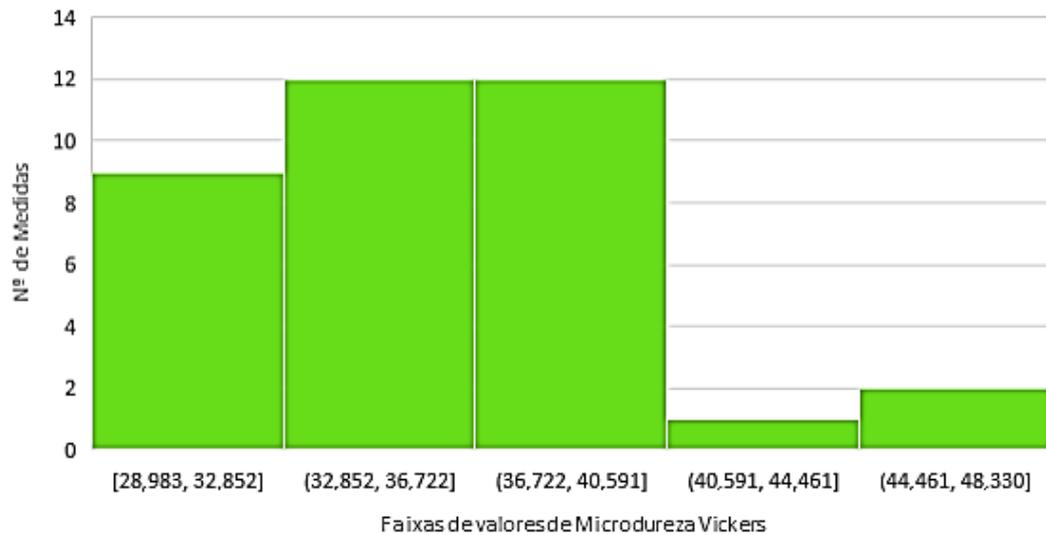


Figura 1: Histograma de Microdureza Vickers dos Corpos de prova de HAP de Cascas de Ovos de Galinha

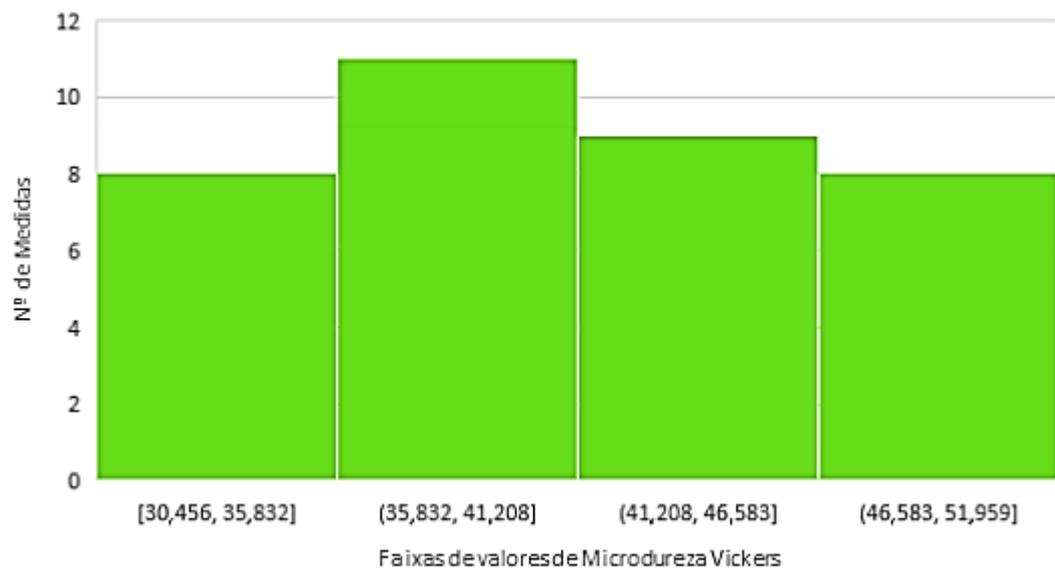


Figura 2: Histograma de Microdureza Vickers dos Corpos de prova de HAP Comercial

Estatística das Medições

- Média = 40,860 HV

- Desvio Padrão = 5,952
- Amplitude = 21,503 HV

Apenas para efeitos de comparação, se ambas as distribuições de medidas de microdureza Vickers fossem assumidas como sendo distribuições normais, a gaussiana considerando média e desvio padrão das medidas feitas nos corpos de prova de hidroxiapatita sintetizada usando cascas de ovos de galinha como precursor e a gaussiana para a média e desvio padrão das medidas realizadas nos corpos de prova de hidroxiapatita comercial, se apresentariam com ilustra a figura 30. Pode-se notar, que devido a dispersão dos valores em torno da média das medidas realizadas nos corpos de prova de hidroxiapatita comercial conter a média dos valores mensurados para os corpos de prova de hidroxiapatita de cascas de ovos de galinha, temse uma significativa interseção entre as duas gaussianas, deixando claro uma razoável congruência entre as medidas de microdureza Vickers para os dois tipos de corpos de prova. O gráfico da figura 30, que considera as distribuições como sendo normais, foi plotado on line http://www.walterzorn.de/en/grapher/grapher_e.htm.

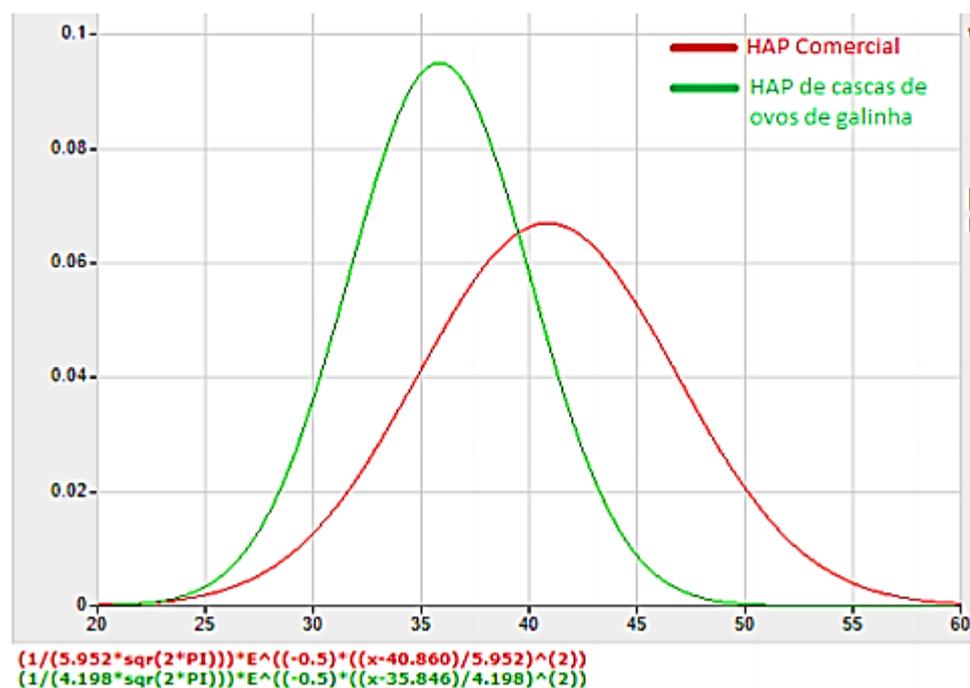


Figura 3: Gaussianas considerando as estatísticas das medidas de Microdureza Vickers.

As indentações realizadas na tentativa de trincar os corpos de prova, tanto da HAP comercial quanto da HAP sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha, não foram eficientes nesse sentido, haja vista que estas indentações apenas produziram impressões nos corpos de prova sem trincá-los.

Através da MEV foi possível realizar a determinação dos tamanhos de partículas dos pós das hidroxiapatitas comercial e oriunda de cascas de ovos de galinha. Nas figuras abaixo, nota-se que as partículas do pó de HAP de cascas de ovos de galinha

são maiores do que as partículas do pó comercial, o que explica um maior grau de compactação alcançado na produção dos corpos de prova de hidroxiapatita comercial, ou seja, ajuda a entender as maiores densidades, no geral, observadas para os corpos de prova deste material.

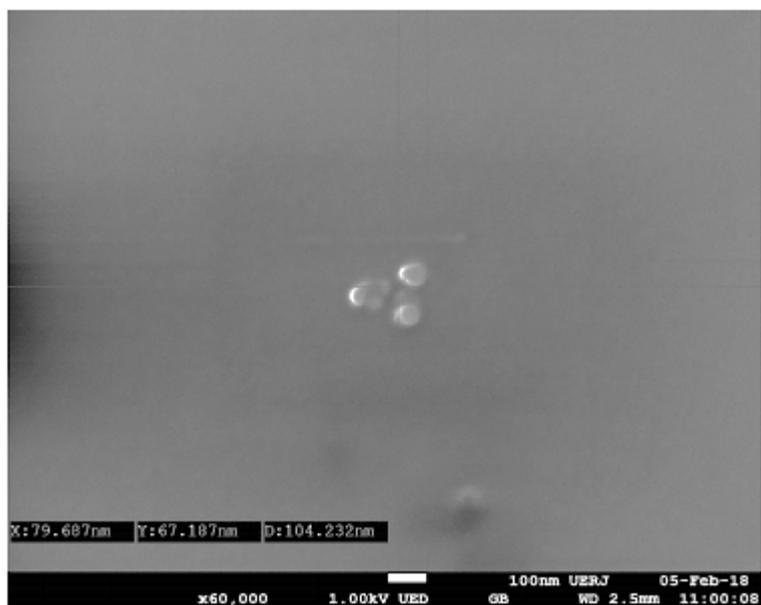


Figura 4: Tamanho de partícula do pó de HAP comercial

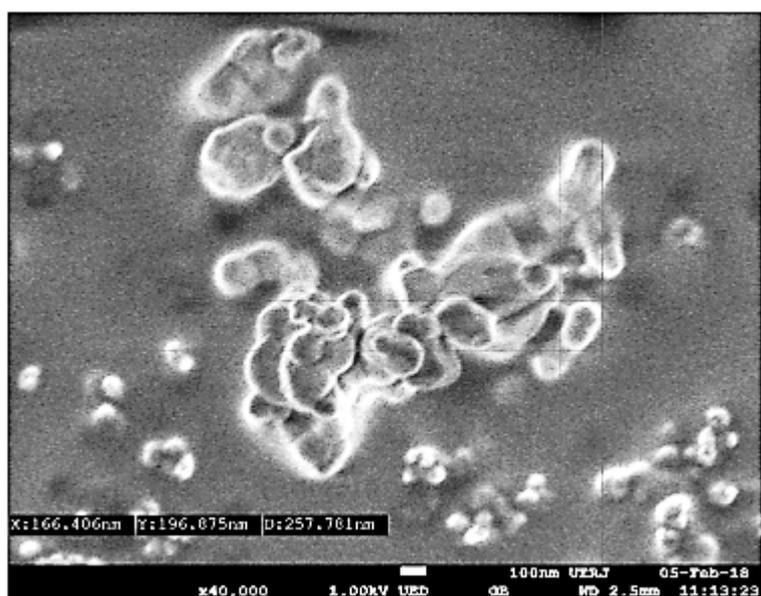


Figura 5: Tamanho de partícula do pó de HAP de cascas de ovos

Os refinamentos obtidos a partir das difrações de raio-X para os pós das hidroxiapatitas utilizadas nesta pesquisa, para os corpos de provas produzidos com os dois materiais, bem como comparações executadas entre os refinamentos dos pós e dos corpos de prova, encontram-se ilustrados nas figuras a seguir:

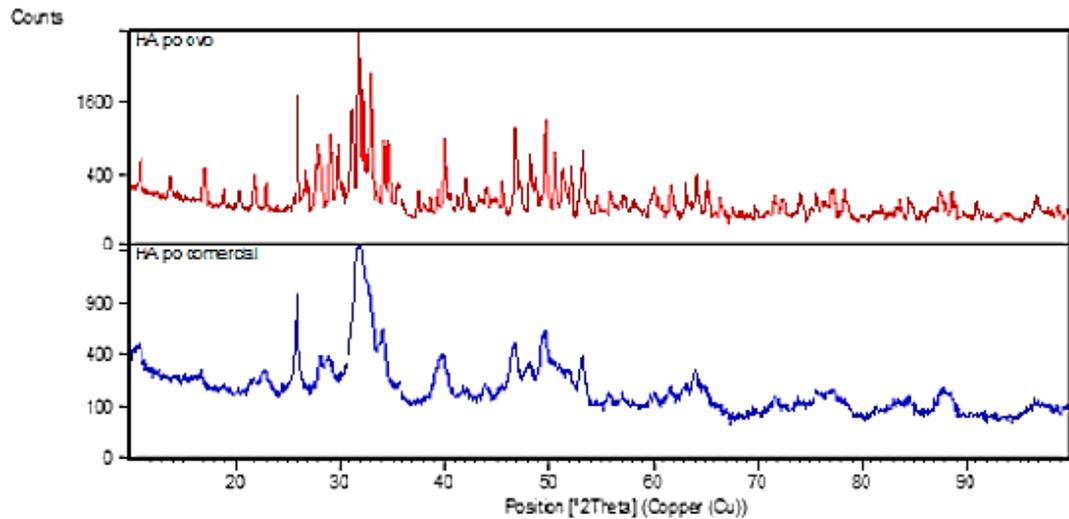


Figura 6: Comparação dos Difratogramas dos pós das HAP usadas no trabalho.

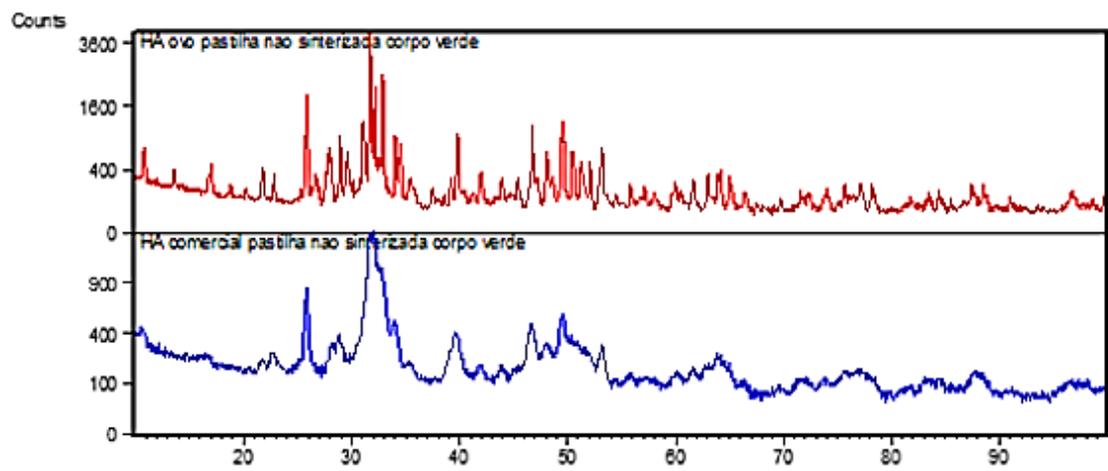


Figura 7: Comparação entre os difratogramas de um corpo de prova de HAP de casca de ovo e um de HAP comercial, ambos não sinterizados.

Em todas as figuras, a linha vermelha é o difratograma ajustado pelo método de Rietveld segundo o software TOPAS, a azul representa o difratograma experimental dado pelo teste de difração de raio-X e a linha cinza, representa a diferença entre as linhas azul e vermelha respectivamente.

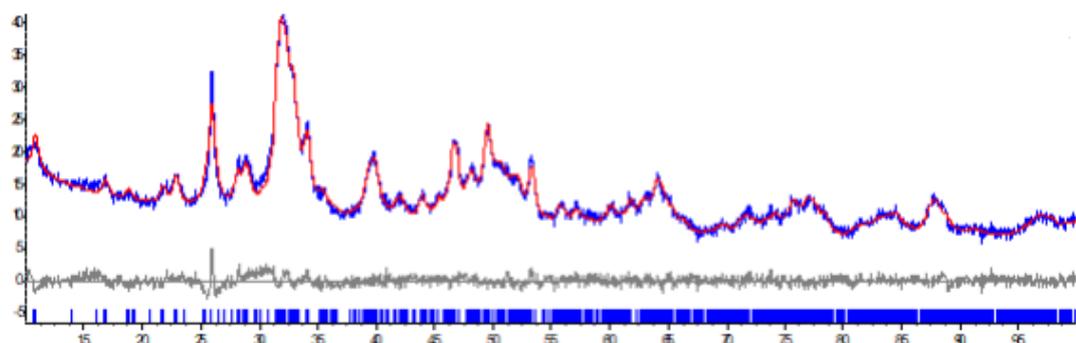


Figura 8: refinamento do difratograma do pó

A tabela 2, a seguir, mostra as fases presentes em cada amostra testada na difração de raio-X e com isso, favorece a uma análise comparativa melhor entre cada uma destas amostras cujos difratogramas pode-se observar acima.

Refinamento	HAP	β -TCP	Whitiloquita
Difratograma do pó de HAP comercial	100%	—	—
Difratograma de corpo de prova de HAP comercial não sinterizado	100%	—	—
Difratograma do pó de HAP de casca de ovo de galinha	61,10%	1,29%	37,61%
Difratograma de corpo de prova de HAP de casca de ovo de galinha não sinterizado	64,86%	0,25%	34,89%
Difratograma de corpo de prova sinterizado de HAP de casca de ovo de galinha	11,38%	5,15%	83,47%
Difratograma de corpo de prova sinterizado e ensaiado de HAP de casca de ovo de galinha	8,59%	5,61%	85,80%
Difratograma de corpo de prova sinterizado de HAP comercial	45,11%	3,12%	51,77%
Difratograma de corpo de prova sinterizado e ensaiado de HAP comercial	39,32%	9,64%	51,04%

Tabela 2 – Fases presentes nas amostras de HAP testadas na difração de raios-X.

A etapa de calcinação, a qual ocorre no processo de sintetização da hidroxiapatita oriunda de cascas de ovos de galinha, e de sinterização dos corpos de prova, diminuem a concentração da fase HAP com o aumento da concentração da fase Whitiloquita. Além disso, o efeito da temperatura sobre os pós (comercial e sintetizado) transformam a característica da organização cristalina da fase HAP. Os pós como recebidos apresentam os picos característicos da fase HAP, entre os ângulos de 31 e 34 graus sem separação, indicando uma fase de pouca organização atômica, conforme mostrado nas figuras 37 e 38. Com o efeito da temperatura, os átomos na estrutura cristalina da fase HAP termalizam e ocupam as posições esperadas na estrutura (monoclínica). Nesta situação, os planos referentes a Hidroxiapatita ficam definidos, entre os ângulos de 31 e 34 graus.

As figuras 9 e 10 abaixo exibem os gráficos obtidos a partir dos resultados das análises termogravimétricas dos pós das duas hidroxiapatitas trabalhadas.

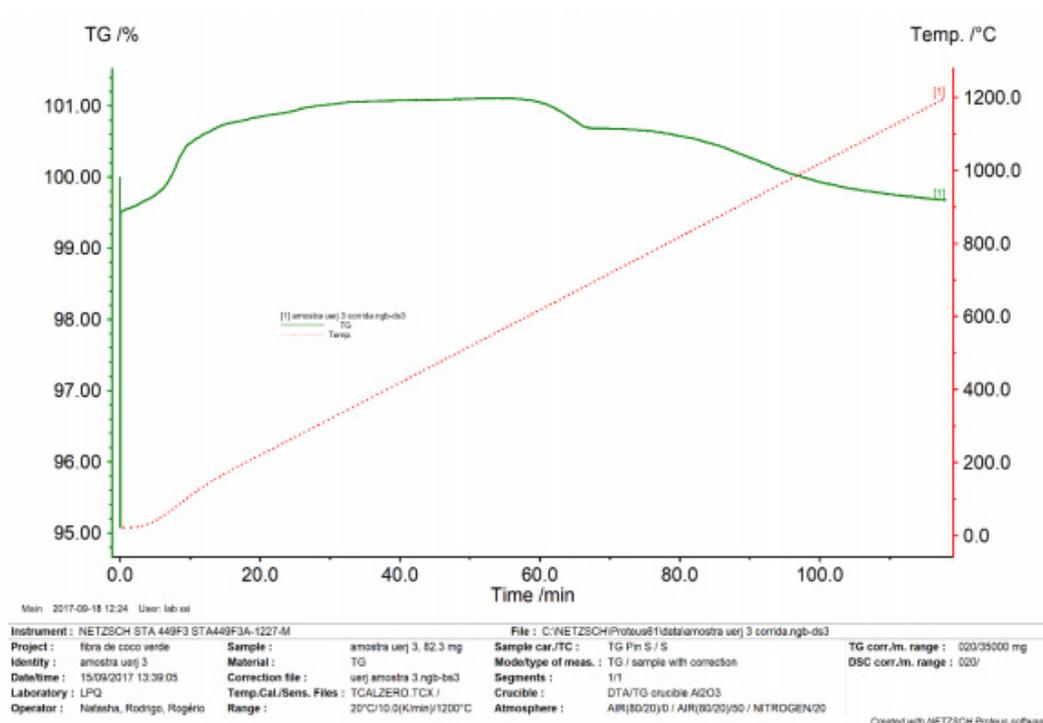


Figura 9: Análise Termogravimétrica do pó de HAP da casca do ovo.

Nota-se na figura 9, um significativo ganho de massa na amostra do pó de hidroxiapatita sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha próxima a 100 °C, referente ao processo de vaporização de água que estava presente no material, ou seja, ocorre uma desidratação do material nesta etapa. Posteriormente, observa-se uma perda de massa em torno de 1000 °C, possivelmente associado a adsorção de gases durante essa etapa do teste, levantando a suspeita de que este material seja microporoso. Como há uma acentuada adsorção, a suspeita de microporosidade da hidroxiapatita sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha pode vir a ser confirmada por uma análise de BET em um trabalho futuro.

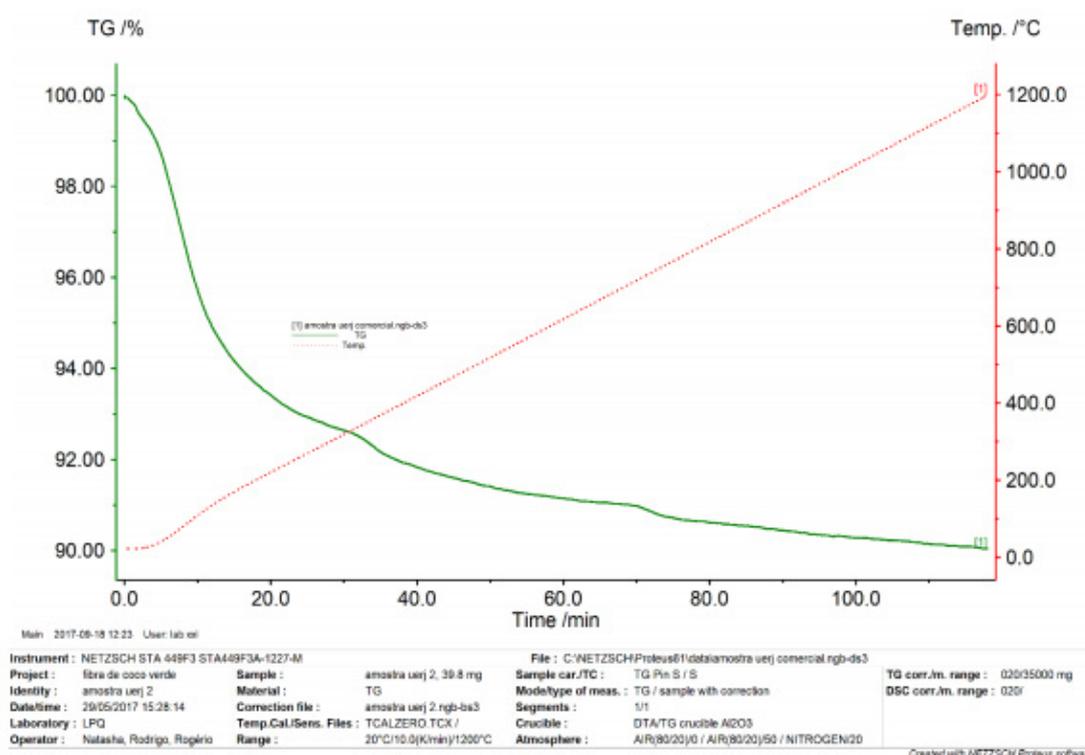


Figura 10: Análise Termogravimétrica do pó de HAP comercial.

Os resultados das análises de ATG/ATD mostram que a amostra de hidroxiapatita comercial também apresenta uma diminuição da massa inicial próxima de 100 °C, que está relacionada à perda da água fisicamente adsorvida na superfície da matriz cerâmica. Observa-se também uma perda de massa contínua durante o processo, diferentemente do teste de termogravimetria realizado com o pó sintetizado a partir de cascas de ovos de galinha.

4 | CONCLUSÃO

Tendo em vista as medidas de microdureza Vickers realizadas com os corpos de prova de hidroxiapatita sintetizada pelo método sol-gel utilizando cascas de ovos brancos de galinha como precursor e com os corpos de prova de HAP comercial, nota-se, por uma simples análise dos dados estatísticos calculados a partir das medições, que a média dos valores mensurados para os corpos de prova do pó comercial é maior que a média calculada a partir dos valores medidos nos corpos de prova do pó de cascas de ovos. E que, a dispersão em torno da média das medidas feitas nos corpos de prova de hidroxiapatita comercial é também maior do que a dispersão das medições realizadas nos corpos de prova de HAP que usa cascas de ovos de galinha como precursor. A observação dos dados estatísticos obtidos, ainda nos permite verificar que a média calculada para os valores de microdureza Vickers nos corpos de prova do material sintetizado a partir de cascas de ovos, está contida dentro da dispersão em torno da média obtida para os corpos de hidroxiapatita comercial, ou

seja, o desvio padrão observado nas medições para a HAP comercial engloba a média obtida para os valores verificados nos corpos de prova de hidroxiapatita de cascas de ovos de galinha. A maior densidade dos corpos de prova de hidroxiapatita comercial em relação aos de cascas de ovos de galinha, ajuda a entender a média mais elevada de valores medidos de microdureza Vickers para este material em relação à média calculada para as medidas realizadas nos corpos de prova de HAP de cascas de ovos de galinha. Com isso, tem-se uma grande interseção entre as curvas gaussianas plotadas para ambas as medições, como pode ser visto na figura 30, o que mostra uma razoável congruência entre os valores de microdureza Vickers medidos para ambos os materiais, com as médias das medidas diferindo em apenas 12,27%. Não houve a possibilidade de determinação do coeficiente de tenacidade à fratura devido a não formação de trincas nas bordas das indentações visualizadas no MEV, ou seja, os corpos de prova das duas hidroxiapatitas não estavam frágeis o suficiente para trincarem com as cargas aplicadas para esta finalidade. O que sugere uma elevação nas cargas a serem aplicadas ou em uma maior compactação dos corpos de prova. 61 Com relação a análise de MEV, observou-se que o tamanho médio das partículas de HAP comercial são, em geral, menores do que as de HAP de cascas de ovos de galinha, o que ajuda a entender a maior compactação/densidade dos corpos de prova de HAP comercial e por consequência direta, a maior média de microdureza Vickers observada nos mesmos. Baseando-se nos difratogramas obtidos das análises de difração de raio-X, vale ressaltar que a congruência razoável observada, para as medidas de microdureza Vickers a partir dos dados estatísticos calculados, poderia ser ainda maior caso não houvesse as discrepâncias entre as fases presentes (hidroxiapatita, β -TCP e whitiloquita) nos corpos de provas sinterizados e ensaiados no microdurômetro para os dois tipos de materiais. Ou seja, devido as diferenças existentes nas porcentagens das fases observadas nas amostras utilizadas para medição de microdureza, as medidas não puderam ter dados estatísticos com maior congruência do que a observada. Para a análise termogravimétrica observa-se para a hidroxiapatita comercial uma gradual perda de massa a partir de 100 °C (pó de HAP comercial mostra uma única fase presente) e para a HAP de casca de ovo, um significativo ganho de massa em torno desse mesmo patamar de temperatura com consequente perda de massa a cerca de 1000 °C. Este comportamento distinto está relacionado às três fases presentes no pó de HAP oriunda de cascas de ovos de galinha. Além disso, suspeita-se que este último material citado seja microporoso devido à acentuada adsorção de gases em torno de 1000 °C.

REFERÊNCIAS

Prado da Silva, M. H., Fernandes, T. J., de Oliveira, F. M., Tudeb, E. M. O., **Caracterização Físico-Química da Associação da Hidroxiapatita Nanométrica à Albumina Bovina (BSA)**, 2012.

Andrade, A. L., **Síntese, Caracterização, Testes e Uso da HAP-91 Obtida a Partir da Calcita**, Dissertação de Mestrado - UFMG, 1998.

Mavropoulos, E., **A Hidroxiapatita como Absorvedor de Metais**, Dissertação de Mestrado – Fundação Oswaldo Cruz – Escola Nacional de Saúde Pública, 1999.

Sampaio, M. A., Di Lello, B. C., de Campos, J. B., **Síntese de Hidroxiapatita Nanométrica pelo Método Sol-Gel a Partir de Materiais Biológicos**, 21º CBECIMAT, Cuiabá, MT, Brasil 2014.

Zisis, T., Giannakopoulos, A. E., **Analysis of Knoop Indentation Strain Hardening Effects**, International Journal of Solids and Structures 48 3217 – 3231, 2011.

Campos, J. B., Gomes L. C., Di Lello, B. C., Sampaio, M. A., **Síntese e Caracterização de Fosfato de Cálcio a Partir da Casca de Ovo de Galinha**, Cerâmica vol. 58 nº. 348, 2012.

D. A. Oliveira, P. Benelli, E. R. Amante, **Síntese e caracterização de fosfatos de cálcio a partir da casca de ovo de galinha**, 2nd Int. Workshop Adv. Cleaner Prod., S.Paulo, SP, Brasil, 1-11, 2009.

Ximenes, Matheus Costa. **Análise da Tenacidade à Fratura para o Carbetto de Boro a Partir dos Ensaios de Dureza Vickers e Knoop.**, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica – (Mecânica dos Sólidos) – Programa de Pós-graduação em engenharia mecânica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE CORROSÃO DE ARMADURAS DE CONCRETO ARMADO SUBMETIDAS ÀS AÇÕES DE CLORETOS E DE CARBONATAÇÃO

Wanessa Souza de Lima

Universidade Católica de Pernambuco, Curso de
Engenharia Civil
Recife – Pernambuco

Marcelo Lima Silva

Universidade Católica de Pernambuco, Curso de
Engenharia Civil
Recife – Pernambuco

Fuad Carlos Zarzar Júnior

Universidade Católica de Pernambuco, Curso de
Engenharia Civil
Recife – Pernambuco

Romilde Almeida de Oliveira

Universidade Católica de Pernambuco, Curso de
Engenharia Civil
Recife – Pernambuco

RESUMO: Os problemas oriundos da corrosão de armaduras nas estruturas de concreto armado afetam diretamente sua segurança, capacidade de serviço e vida útil, sendo um dos mais comuns e frequentes relacionados à durabilidade, fato este que exige acompanhamento periódico do quadro, que pode ser feito através de técnicas de avaliação e monitoramento para identificar a ocorrência e até avaliar a gravidade da patologia. Este trabalho tem como objetivo analisar o desempenho do método do potencial de corrosão de meia célula para detectar corrosão em armaduras, levando em conta nessa

avaliação todas as limitações impostas pela influência de fatores ligados às características físico-químicas do concreto e do ambiente onde está situada a estrutura inspecionada. Foram analisados dois pilares da Torre de Salvamento do Corpo de Bombeiros Militar de Pernambuco, uma estrutura em concreto armado com idade de cerca de 40 anos. Na realização do ensaio empregou-se o sistema Canin+, que utiliza como eletrodo de referência uma meia célula de Cu/CuSO_4 , onde o mesmo é conectado por meio de um voltímetro de alta impedância a uma barra de aço da estrutura, sendo o eletrodo movimentado sobre uma grade pré-definida na superfície dos pilares investigados. Como resultado, verificou-se que o pilar P2 apresentou valores mais eletronegativos que P1. Uma explicação para esse cenário pode ser indicada pela posição mais afastada de P1 em relação à estrutura, estando conectada à torre por meio de uma viga. Os potenciais de corrosão dos dois elementos P1 e P2 foram investigados segundo os critérios da RILEM TC 154-EMC.

PALAVRAS-CHAVE: concreto armado; corrosão em armaduras; ensaio não destrutivo; inspeção predial; vida útil.

ABSTRACT: The problems resulting from the corrosion of reinforced concrete structures directly affects the safety, usability and SERVICE

life of a structure, but the most common problem is related to its durability, requiring frequent supervision. This supervision can be done with evaluation techniques and periodic monitoring to assess the severity of the pathology. This article aims to analyze the performance of the half-cell potential method when measuring corrosion, taking into account all the chemical and physical limitations imposed by the concrete and the environment near the studied structure. Two reinforced concrete pillars, dated around 40-years old, from the rescue tower of the Military Fire Department of Pernambuco were inspected. The inspections were performed, with the Canin + system, that uses as a reference electrode half-cell of Cu/CuSO_4 , connected through a high-impedance voltmeter to a steel bar of the structure, and exciting the electrode on a predefined grid on the surface of the studied pillars. As a result, it was found that the pillar P2 had more electronegative values than P1. An explanation for this case may be indicated by the farthest position of P1 from the structure. P1 is connected to the tower by a beam. Potential corrosion in both elements P1 and P2 were investigated according to the specifications of RILEM TC 154-EMC.

KEYWORDS: reinforced concrete; corrosion of steel reinforcement; non-destructive experiments; building inspection; service life.

1 | INTRODUÇÃO

O conceito de durabilidade teve início nos anos 1970, com os estudos de Collepardi sobre a penetração de cloretos constatando que o ingresso de cloretos na matriz do concreto ocorre por difusão (COLLEPARDI et al., 1972). Esta informação permite aplicar a segunda lei de Fick, dando origem a modelos capazes de explicarem como ocorre a entrada de cloretos ou de CO_2 no concreto e que são usados até o presente. Outra ideia importante foi desenvolvida por BAZANT (1979) e TUUTI (1982) com o chamado modelo de dois estágios para determinação da vida útil. O primeiro estágio compreende o período que vai desde a confecção do componente de concreto até o início da corrosão. O segundo estágio corresponde à fase de propagação período no final do qual se considera que a estrutura atingiu uma condição de desempenho que irá requerer intervenção corretiva. A vida útil corresponde ao tempo de início do primeiro e uma fração do tempo correspondente ao segundo estágio. O modelo clássico de corrosão estima o tempo inicial de corrosão e o tempo de propagação. O tempo a partir do qual se dá a corrosão é determinado pelo fluxo das substâncias na camada de cobrimento da armadura até o instante em que atinge a concentração crítica. Quando este valor da concentração é atingido, há a despassivação da armadura e se inicia o processo de corrosão. Daí por diante diversos autores desenvolveram pesquisas considerando os princípios desenvolvidos por Collepardi, Bazant e Tuuti. Grande número de autores desenvolveu estudos experimentais caracterizando e detalhando os mecanismos da corrosão por cloretos e os devidos à carbonatação. Alguns deles continuam ativos nestas linhas de pesquisas, até o presente. Trabalhos

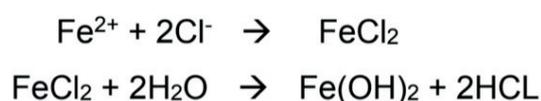
de Gjörv sobre corrosão de armaduras, descrição da forma como se dá a carbonatação e sobre resistividade elétrica do concreto, (GJØRV, 1975), (GJØRV; VANNESLAND; EL-BUZADY, 1976), (GJØRV; VANNESLAND; EL-BUZADY, 1977). A Professora Carmem Andrade do Instituto de Ciências da Construção Eduardo Torroja, Madrid, tem expressiva produção resultante de pesquisas desenvolvidas na área de corrosão atuando em múltiplos tópicos.

O ambiente alcalino que circunda as barras de aço cria um filme protetor. No entanto, com a penetração de água ou de dióxido de carbono, o filme é rompido permitindo a corrosão. Em ambiente marinho, dependendo da resistência do concreto contra a penetração de cloretos e da espessura da capa de cobrimento, pode levar vários anos para que a armadura seja atingida. Uma vez que a armadura seja alcançada, com a sua despassivação, em poucos anos aparecerão fissuras e vestígios de produtos resultantes da oxidação. Após este estágio poderá levar ainda vários anos para que a capacidade resistente da peça seja severamente reduzida. Após o início da corrosão por cloretos, as regiões anódicas concentram pontos de corrosão, em forma de pites. Nem todas as áreas despassivadas corroem, necessariamente. Daí por diante, o processo evolutivo conduzirá ao lascamento com o desprendimento de pedaços de concreto situados no entorno da armadura e, por fim, o colapso da peça.

Após a construção de uma estrutura de concreto, os cloretos penetram com certa facilidade através do cobrimento do concreto. Durante os primeiros anos, existe um aumento da concentração superficial de cloretos e um decréscimo do coeficiente de difusão, devido tanto à hidratação do cimento, quanto aos cloretos que penetraram. Logo após, a camada superficial do concreto pode carbonatar ou estar sujeita aos ciclos de molhagem e secagem, acarretando uma mudança no mecanismo de penetração dos cloretos. Após a saturação da região superficial do componente de concreto, os íons cloreto penetram no concreto por difusão. A Segunda Lei de Fick relaciona a concentração de íons cloretos na profundidade (x) ao longo do tempo, sendo representada pela Equação (3.3) (CALLISTER, 2007).

1.1 Mecanismo de corrosão por íons cloretos

Os íons cloretos presentes na pasta do cimento em volta da armadura reagem em locais anódicos, para formar o ácido clorídrico que destrói a película passivadora no aço na forma de pite (corrosão pontual). A superfície do aço fica ativa para formar o ânodo, com a superfície passiva formando o cátodo. As reações que ocorrem devido aos cloretos são:



O pite se mantém ativo e aumenta em profundidade, devido ao ambiente ácido, após este ter se formado. A corrosão por pite acontece em um determinado potencial. Quando um pite é iniciado, o potencial do aço em redor cai, impedindo a formação de

um novo pite por algum tempo (FERREIRA, 2004).

1.2 Íons cloreto

A presença de íons cloretos pode derivar do mar, de produtos industrializados, de aditivos ou de estações de esgoto. Os mecanismos de transporte que levam ao movimento e concentração iônica dos cloretos no concreto são os seguintes:

1. absorção capilar;
2. difusão iônica;
3. permeabilidade sob pressão;
4. migração iônica.

1.3 Considerações sobre o transporte de cloretos

O transporte de cloretos e, também, de outras substâncias para o interior do concreto acontece principalmente devido a estrutura porosa da pasta de cimento endurecida. Portanto, um concreto com uma relação a/c menor, bem como a adição de minerais como a microssílica ou o metacaulim, muito comum no Brasil, proporcionará um concreto mais denso e resistente, dificultando o transporte de agentes agressivos diminuindo a difusão de íons dentro do concreto. O Brasil não é o maior produtor de caulim do mundo, mas 40% das reservas de caulim sedimentar estão localizadas no território Brasileiro (DNPM, 2003).

1.4 Primeira e segunda leis de Fick

Difusão (Mecanismo de difusão). Para se movimentar de uma posição para outra, os átomos necessitam de energia para quebrar as suas ligações com os vizinhos, e provocar a distorção necessária durante o movimento de um local para o outro. Esta energia é originária das vibrações atômicas. Em qualquer temperatura diferente do zero absoluto, todos os átomos independentemente de seu estado de agregação (gasoso, líquido ou sólido), estão em movimento randômico constante. Um conjunto de partículas que se difunde tem uma tendência de ser levada de lugares de maior concentração (de átomos/moléculas) para outros de menor concentração. Por isso a difusão é conhecida como sendo um fenômeno de transporte (Figura 1).

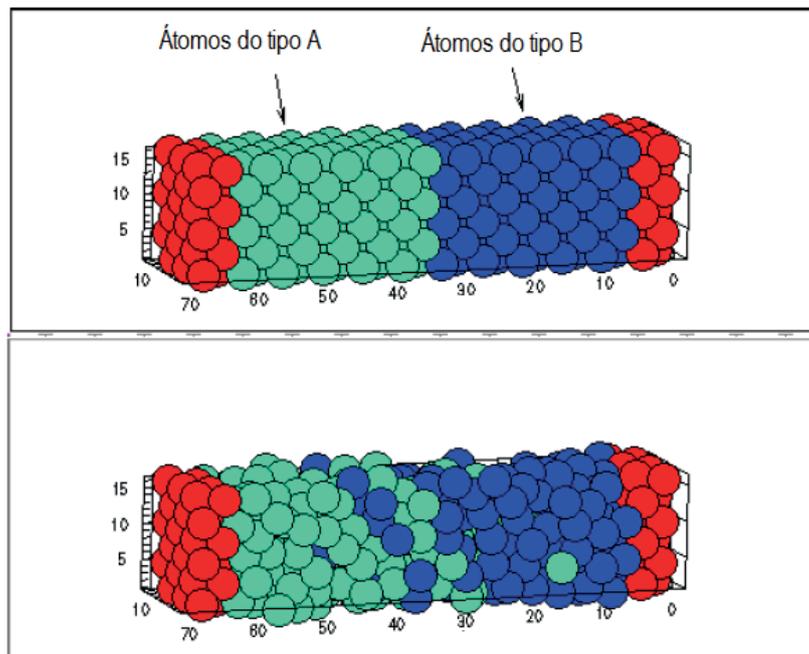


Figura 1. Movimento randômico dos átomos (LEONID, 2013)

1.5 Corrosão da armadura pela ação de cloretos

A concentração superficial de íons aumenta após os primeiros anos, tende a ficar constante proporcionando um decréscimo do coeficiente de difusão. O início do mecanismo de corrosão corresponde ao momento em que ocorre despassivação das armaduras, ou seja, quando a ação dos cloretos ultrapassa determinada concentração crítica (TREJO et al, 2003), (GJØRV, 2009). Quando a armadura é alcançada e conseqüentemente despassivada, a capacidade da armadura resistir aos íons cloretos será severamente reduzida e a estrutura sujeita a falhas. Fissuras e manchas resultantes da oxidação surgirão. Portanto, dependendo da resistência à compressão do concreto, da sua porosidade, da espessura do revestimento em um meio ambiente marinho, a penetração de cloretos poderá levar muitos anos, para atingir a armadura.

1.6 Difusão no estado permanente (primeira lei de Fick)

A difusão é um fenômeno em que um certo material é transportado dentro de outro ao longo do tempo. Frequentemente é necessário conhecer a velocidade da difusão ou a taxa de transferência de massa (CALLISTER, 2007). Esta taxa expressa o fluxo de difusão (J), definida como sendo a massa M (ou o número de átomos), difundindo através e perpendicularmente a uma unidade de área de uma seção transversal de um sólido por unidade de tempo, e é representada pela Equação 1:

$$J = \frac{M}{At} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde A significa a área transversal que a difusão acontece, t é o tempo de

difusão e J é o fluxo de difusão. Em termos diferenciais, a expressão se torna:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt}$$

Equação (2)

A unidade para J são quilogramas ou átomos por metro quadrado por segundo (kg/m²-s) ou (átomos/m²-s). Uma condição para ocorrer a difusão no estado permanente é que o fluxo de difusão J seja constante ao longo do tempo. Um exemplo comum da difusão no estado permanente é a difusão de átomos de um gás através de uma placa de metal na qual as concentrações (ou pressões) em ambas as superfícies da placa são mantidas constantes. Tomando como base as considerações anteriores, a primeira Lei de Fick pode ser representada pela Equação 3:

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

Equação (3)

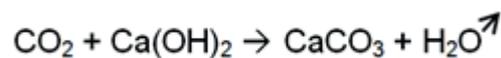
OU

$$J = -D \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B}$$

Mecanismo da carbonatação - O dióxido de carbono, (CO₂), comum em meio urbano, é um gás agressivo para as estruturas de concreto armado, capaz de reduzir o Ph e, em contato com a água, reage, produzindo ácido carbônico.



O CO₂, também pode reagir com o hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂ existente na composição do cimento Portland, resultando em carbonato de cálcio, CaCO₃, e água, contribuindo para a redução do pH na solução dos poros do concreto para valores inferiores a 8,5 e despassivação das armaduras.



Esse processo de deterioração do componente de concreto armado resultante da carbonatação, leva à perda gradual da resistência, que poderá conduzir à sua falha e está relacionado diretamente com o teor de CO₂ existente na atmosfera. Este estudo objetiva identificar o estágio de corrosão que a armadura de um componente de concreto armado se encontra, de forma experimental com a utilização de um equipamento analisador de corrosão, o Canin Plus e um localizador de barras de aço, o Profometer, disponíveis no Laboratório de Ensaios Físicos de Componentes Construtivos do CCT da Unicap.

2 | METODOLOGIA

Foi efetuada ampla revisão bibliográfica sobre a análise do fenômeno físico-químico que produz a degradação da estrutura em concreto armado pela ação de cloretos e por dióxido de carbono empregando modelos físicos, e matemáticos, utilizando parâmetros que dependem das condições de projeto da estrutura e que interferem no processo de deterioração. Estudo analítico e identificação das principais etapas do processo de corrosão por cloretos: (a) absorção dos íons cloreto até a saturação da camada superficial do concreto; (b) penetração por difusão até atingir a armadura e despassivá-la; (c) desenvolvimento do processo até atingir um nível inaceitável de corrosão, (d) detalhamento da fase de propagação e caracterização da etapa onde ocorrem fissuras; (e) intensificação e propagação das fissuras seguidas de lascamento (spalling) e, por fim, (f) fase de colapso da peça. Ensaio laboratoriais e de campo aplicados em uma estrutura de existente empregando o pacômetro Profometer 600 que permitem localizar barras da armadura de peças de concreto armado. Utiliza o princípio da corrente parasita com indução de pulso como método de medição e medir a espessura da camada de concreto sobre a qual está situada a barra de aço e o seu diâmetro de forma precisa e não destrutiva. Ensaio utilizando o instrumento Canin + para avaliar a corrosão do aço no concreto armado. O método se baseia na medição do potencial de corrosão de meia célula. Medições precisas de potencial permitem detectar corrosão ativa em armaduras situando os resultados medidos em intervalos previstos pelas normas técnicas pertinentes, a exemplo da ASTM C876:1991. Serão também estudados os princípios e teorias em que estão baseadas as construções dos equipamentos, bem como os fundamentos dos procedimentos de ensaios que os instrumentos permitem realizar.

2.1 Detalhamento da metodologia adotada

O método do potencial de corrosão de meia célula é de fácil execução e de rápida obtenção de resultados, como não é capaz de medir a evolução e a velocidade do processo corrosivo da armadura. Sua principal finalidade é indicar as probabilidades de ocorrência da corrosão e classificação do estado do concreto através da medição dos potenciais na superfície do concreto, obtendo assim uma imagem característica do estado de corrosão da superfície do aço dentro do concreto, pois seus dados são capazes de mostrar o balanço entre a reação anódica e a catódica. Essa técnica trabalha com a relação eletroquímica entre o aço e o concreto. O eletrodo de referência do sistema Canin+ é uma meia célula de cobre/sulfato (Cu/CuSO_4), ou seja uma vareta de cobre imersa em uma solução saturada de sulfato de cobre, que mantém um potencial constante e conhecido (no caso do sistema adotado, essa resistência é de $10 \text{ M}\Omega$). Para a realização da investigação, o eletrodo de referência é conectado por meio de um voltímetro (Figura 2) de alta impedância (no caso do sistema adotado, essa resistência é de $10 \text{ M}\Omega$) ao reforço de aço e movimentado em uma grade, definida

de acordo com a estrutura analisada, acima da superfície de concreto.

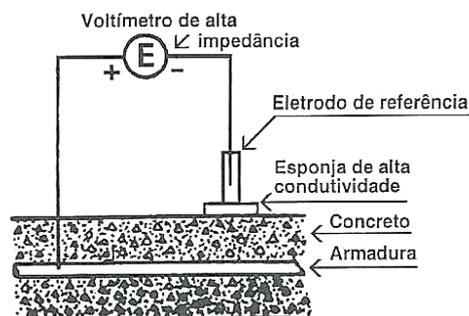


Figura 2: Desenho esquemático do sistema para medição do potencial de corrosão de meia célula, onde o eletrodo de referência é conectado à armadura longitudinal e movimentado na superfície de concreto para a realização das medições pelo voltímetro de alta impedância (sistema Canin+).

(Fonte: CASCUDO, 1999).

Os critérios de avaliação quanto ao estado do concreto investigado são definidos pela recomendação RILEM TC 154-EMC (*Half-cell potential measurements – Potential mapping on reinforced concrete structures*), vide Tabela 1 abaixo:

Concreto saturado de água sem O ₂	-0,9 ... -1,0 V
Concreto úmido contaminado com cloreto	-0,4 ... -0,6 V
Concreto úmido isento de cloreto	+0,1 ... -0,2 V
Concreto úmido carbonatado	+0,1 ... -0,4 V
Concreto seco carbonatado	+0,2 ... 0,0 V
Concreto seco não carbonatado	+0,2 ... 0,0 V

Tabela 1: Intervalos do potencial de meia célula do aço em concreto medidas em relação a um eletrodo de referência de Cu/CuSO₄.

(Fonte: RILEM TC 154-EMC, 2003).

Já a norma ASTM C-876/91 (*Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete*) estabelece critérios para a avaliação das probabilidades de ocorrência do processo de corrosão de armaduras (também conhecidos como “critérios de Van Daveer”), vide Tabela 2 abaixo:

Tipo de eletrodo	Probabilidade de ocorrer a corrosão		
	< 10%	10% - 90%	> 90%
ENH*	> 0,118 V	0,118 V a -0,032 V	< -0,032 V
Cu/CuSO ₄ /Cu ²⁺ (ASTM C 876)	> -0,200 V	-0,200 V a -0,350 V	< -0,350 V
Hg,Hg ₂ Cl ₂ /KCl (sol. saturada)**	> -0,124 V	-0,124 V a -0,274 V	< -0,274 V
Ag,AgCl/KCl (1M)	> -0,104 V	-0,104 V a -0,254 V	< -0,254 V

Tabela 2: Probabilidade de ocorrência de corrosão da armadura em função do potencial, definida pela norma americana ASTM C-876/91 (Fonte: RIBEIRO et al, 2014).

Alguns fatores produzem distorções nos resultados obtidos pelo método de aferição do potencial corrosivo. Propriedades como umidade, temperatura (ponto de congelamento), espessura da camada do concreto e o teor de oxigênio no meio influenciam nos potenciais de meia célula. Tais fatores justificam a utilização do sistema localizador de barras “Profoscope”, que utiliza tecnologia eletromagnética de indução de pulso, para detectar armaduras, para medir a camada de concreto da peça (cobrimento), verificar a localização e as bitolas das armaduras longitudinais (principal) e transversais (estribos). De posse dessas informações é possível tomar as providências necessárias para que o ensaio retorne resultados consistentes.

3 | INSPEÇÕES REALIZADAS

Foram inspecionados dois pilares, denominados P1 e P2 (Foto 4-a), da Torre de Salvamento do CBMPE (Corpo de Bombeiros Militar de Pernambuco), localizada no Quartel Central, situado na Av. João de Barros nº. 399, Boa Vista, Recife / PE. Segundo a NBR 6118:2014, o ambiente onde está situada a estrutura analisada é classificado como sendo de classe II – agressividade moderada.

Trata-se de uma estrutura antiga em concreto armado que, segundo informações coletadas no local, tem idade estimada de 40 anos e chegou a ser utilizada como caixa d’água durante um longo período, se encontrando desativada há muito tempo. Visualmente foi possível detectar patologias como pontos de armaduras expostas e oxidadas, infiltrações e fissuras verticais em seus elementos estruturais (pilares, vigas e lajes), como se pode observar no material fotográfico exposto a seguir (Fotos 3-a, 3-b, 3-c e 3-d).

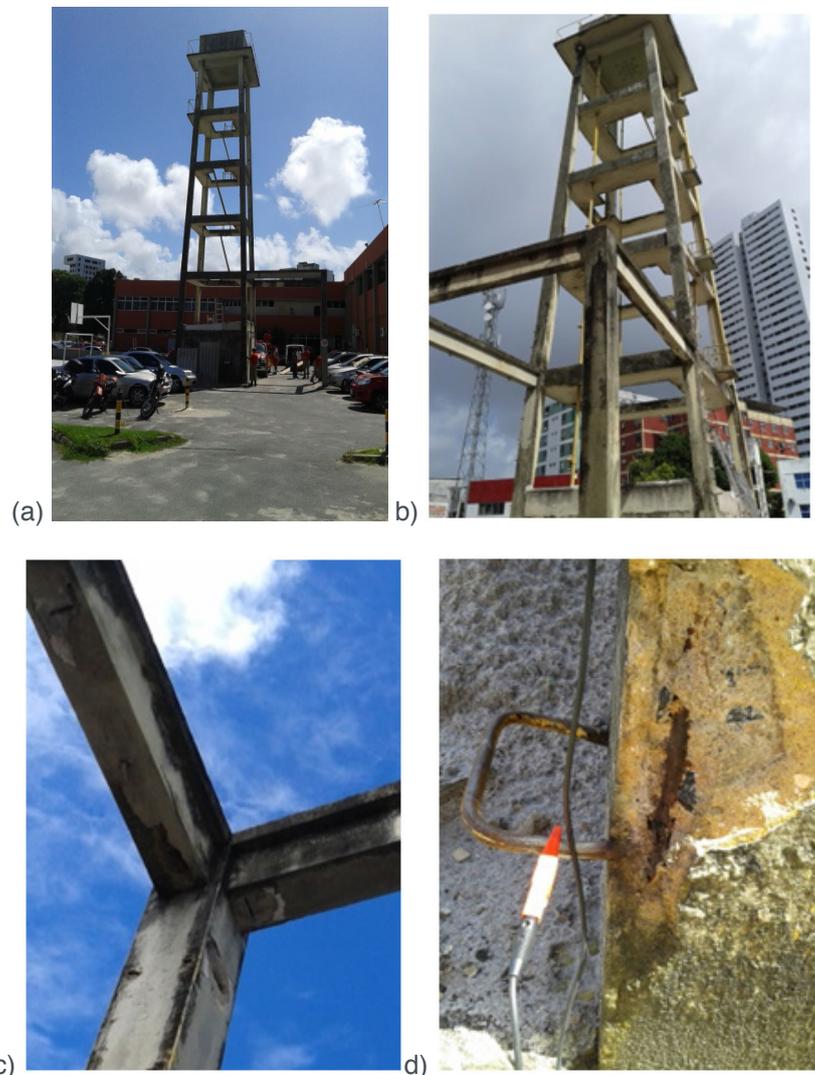


Foto 3: a e b) Vista geral da Torre de Salvamento do CBMPE; c e d) elementos da Torre de Salvamento do CBMPE apresentando deslocamento do revestimento externo, pontos de armadura exposta e oxidada.

Fonte: autores

3.1 Planejamento, preparação e execução

Primeiramente colocou-se a tampa do eletrodo que contém uma rolha de molho em um recipiente com água, a rolha deve estar saturada por água para assegurar um contato de baixa resistividade. Em seguida preparou-se uma solução de água destilada e sulfato de cobre saturado na proporção de 40 unidades de massa de CuSO_4 para 100 unidades de massa de H_2O (nessa aplicação 15g de CuSO_4 foram necessários para a solução), a qual, depois de pronta, foi inserida no recipiente do eletrodo de barra.



(a)



(b)



(c)



(d)

Foto 4: a) Identificação dos pilares inspecionados; b) localização das armaduras; c) preparação dos pilares para a execução do ensaio, com a remoção do revestimento externo nos pontos da grade pré-definida.

Fonte: autores

Após, foram localizadas as posições das armaduras na peça, medidas a espessura do concreto e as bitolas das armaduras longitudinais (principais) e transversais (estribos), com o auxílio do pacômetro “Profoscope” (Foto 4b) e Figura 3), foi definida a grade na superfície dos pilares visando identificar de forma mais precisa possível a extensão da superfície a ser inspecionada. Para o caso em tela foi adotada a grade de 14 x 50 cm no pilar denominado P1 e 14 x 40 cm no pilar denominado P2.

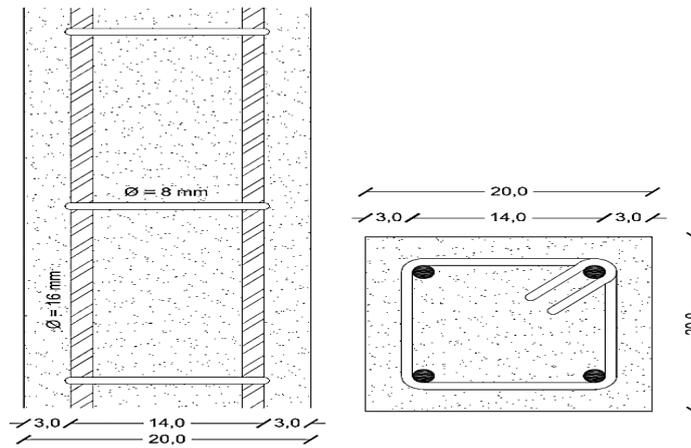


Figura 3: Representação esquemática das seções transversal e longitudinal dos pilares P1 e P2 (medindo 20x20 cm de seção transversal), cobrimento de 3,0 cm e as armaduras principais com bitola de 16 mm e estribos com bitola de 8 mm.

Segundo o manual de operações do aparelho utilizado na inspeção (sistema Canin+), o potencial que pode ser medido na superfície fica mais positivo com o aumento da camada de concreto, ocasionando distorções nos resultados. Para os elementos estruturais inspecionados, foi efetuada uma verificação quanto à variação dos potenciais medidos e constatou-se a necessidade da remoção do revestimento externo em massa única dos pilares para a obtenção de valores exatos, eliminando a necessidade de correções ou compensações posteriores. Depois da remoção do cobrimento a superfície de testes foi pré-umedecida, visando o aumento da mobilidade dos íons na área inspecionada, favorecendo o processo eletroquímico no sistema aço/concreto. Uma vez tomadas todas as providências supracitadas, iniciou-se as medições dos potenciais de corrosão. Para efeito de comparação, foram executadas aspersões de nitrato de prata e fenolftaleína para verificar a presença de íons cloreto e o estado de carbonatação do concreto dos pilares (Figuras 5 a, b, c, d).



Foto 5 a e b) Execução das medições de potencial de corrosão; c) aspersão de fenolftaleína no elemento P1; d) aspersão de nitrato de prata no elemento P1.

Fonte: autores

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

As tabelas 3-a e 3-b apresentam os resultados obtidos para cada pilar, enquanto que os gráficos 1 - 4 correlacionam as leituras de potencial executadas nos elementos P1 e P2 e as probabilidades do desencadeamento do processo corrosivo determinadas pela ASTM C-876/91 (Tabela 2), bem como com as faixas típicas de diferentes condições do concreto, determinadas pela RILEM TC 154-EMC (Tabela 1).

Pilar P1		
Posição (cm)	Potencial (mV)	
	Lado Esquerdo	Lado Direito
80	-150	-135
130	-100	-130
180	-185	-155
230	-220	-180
280	-155	-160
330	-125	-110
380	-220	-145
430	-175	-130

Pilar P2		
Posição (cm)	Potencial (mV)	
	Lado Esquerdo	Lado Direito
40	-355	-315
80	-220	-235
120	-140	-180
160	-150	-175
200	-135	-155
240	-155	-175
280	-185	-235
320	-155	-190
360	-125	-80
400	-70	-95
440	-125	-115

Tabela 3 a: Potencial de corrosão no pilar P1

Tabela 3 b: Potencial de corrosão no pilar P2

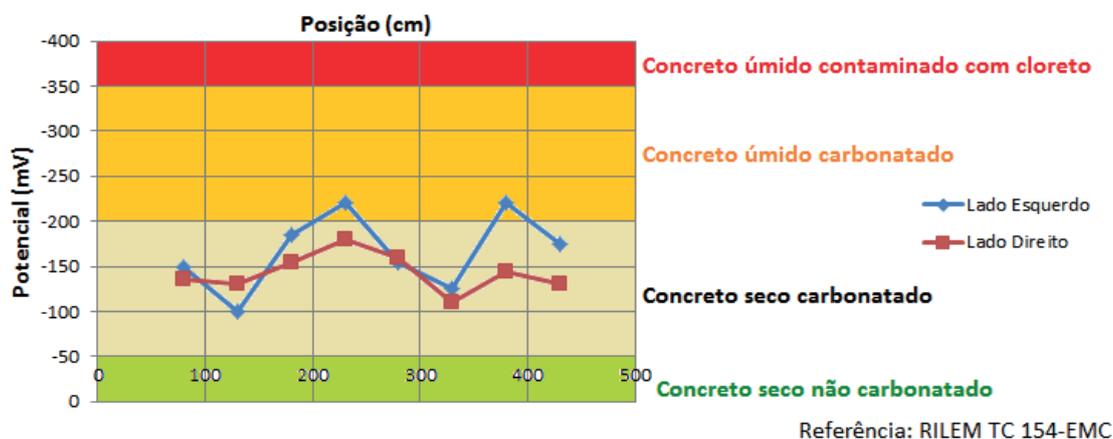
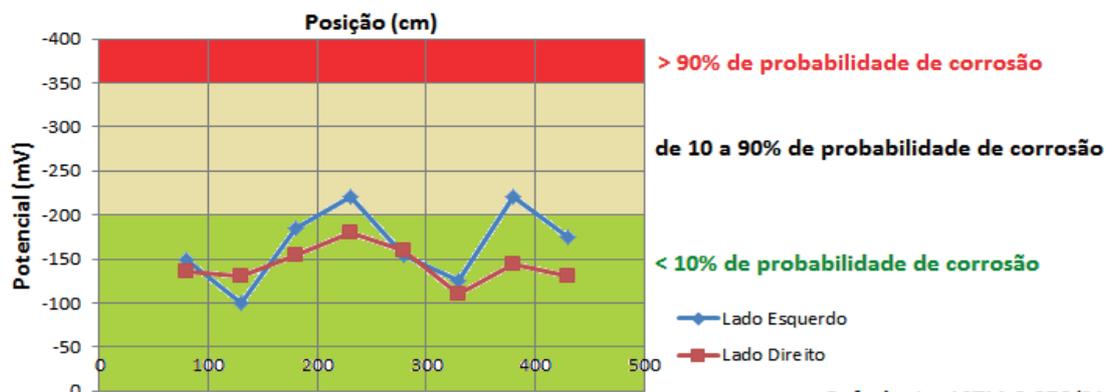


Gráfico 1: Correlação entre as medidas de potencial de corrosão referentes ao pilar P1 e os critérios de avaliação constantes na norma ASTM C-876/91 e na recomendação RILEM TC 154-EMC.

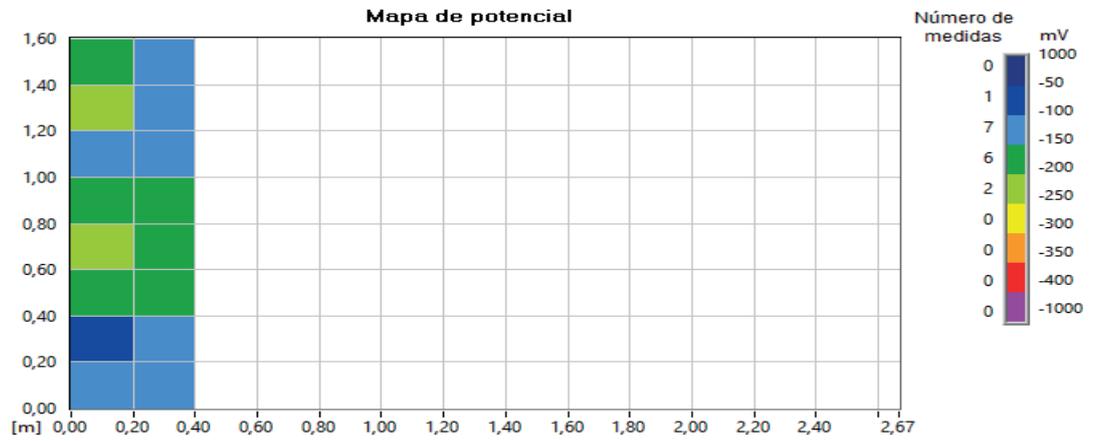


Gráfico 2: Mapa de potencial referente ao elemento P1.

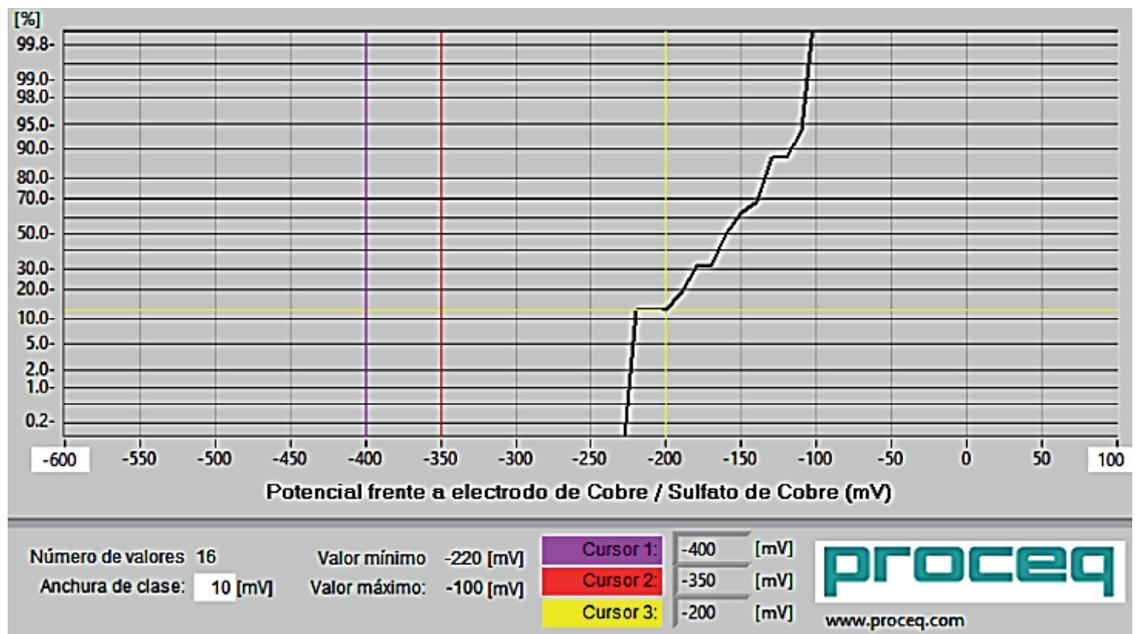
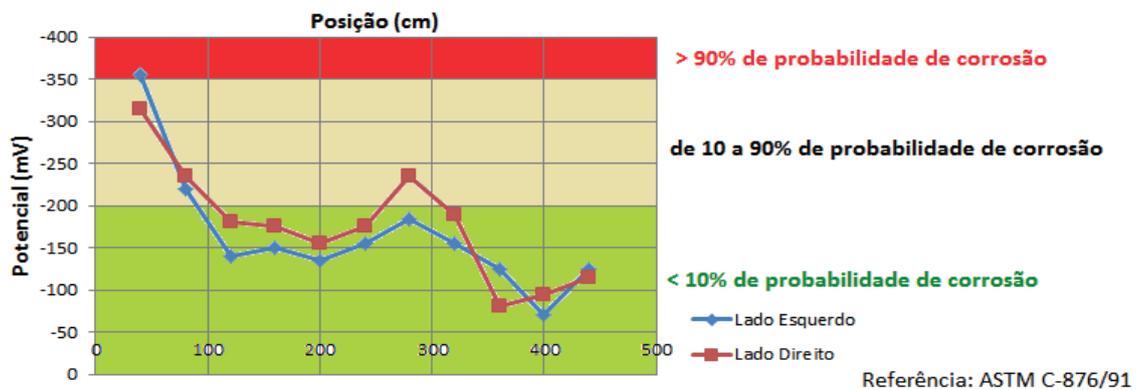


Gráfico 3: Frequências cumulativas dos potenciais referentes ao elemento P1.



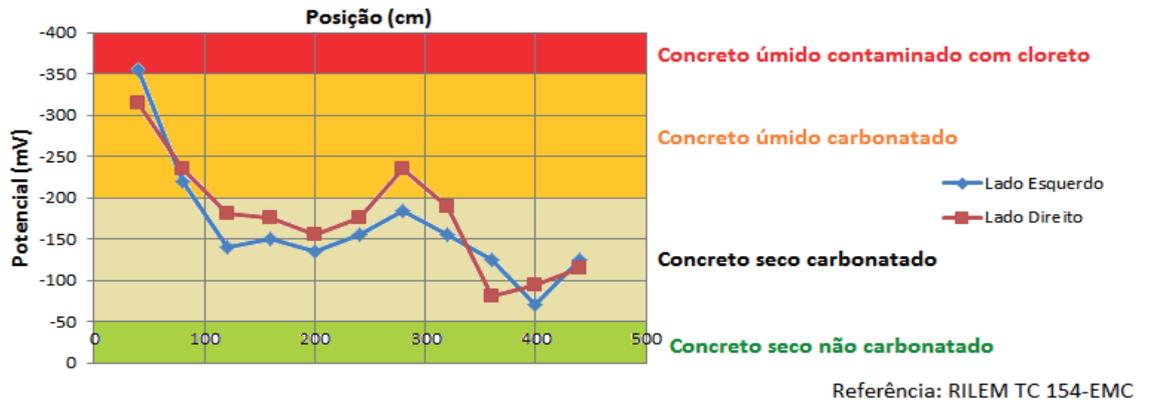


Gráfico 4: Correlação entre as medidas de potencial de corrosão referentes ao pilar P2 e os critérios de avaliação constantes na norma ASTM C-876/91 e na recomendação RILEM TC 154-EMC.

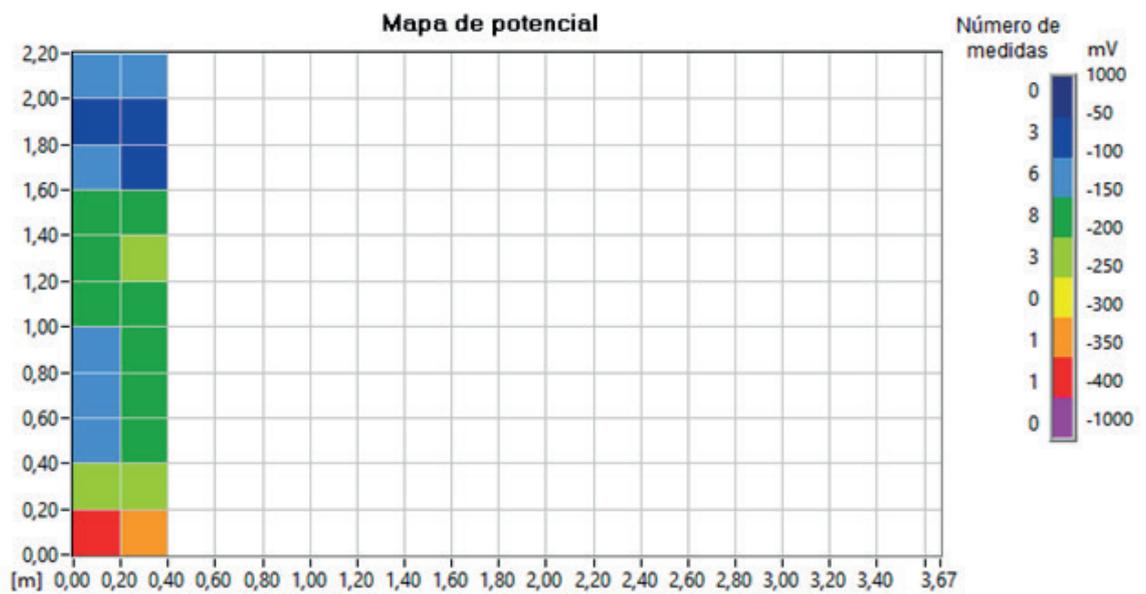


Gráfico 5: Mapa de potencial referente ao elemento P2.

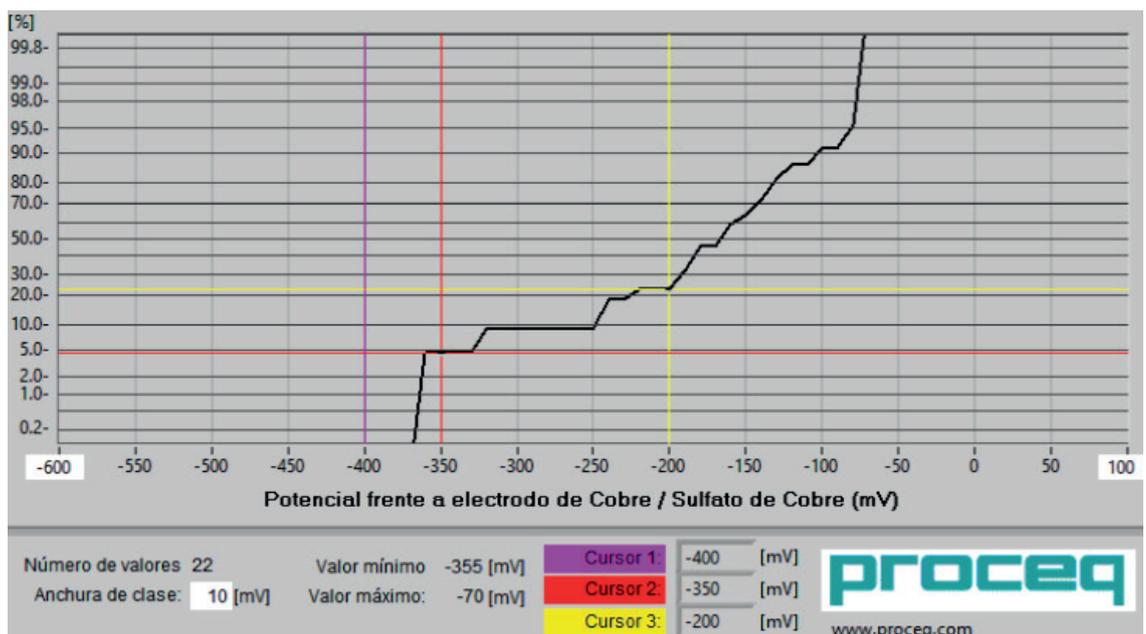


Gráfico 6: Frequências cumulativas dos potenciais referentes ao elemento P2.

Antes de qualquer avaliação, deve ser ressaltado que o potencial do eletrodo de cobre apresenta valores mais positivos que o potencial do sistema aço/concreto, logo, é usual que os valores obtidos nas inspeções sejam negativos independentemente do estado da armadura (MEDEIROS et al, 2010). A partir dos gráficos 1 e 2, percebe-se que o elemento P1 apresentou valores de potenciais majoritariamente na faixa de baixa probabilidade (menor que 10%) dos critérios de Van Daveer. O gráfico das frequências relativas (gráfico 3) retorna que apenas 10% dos potenciais de corrosão se encontram na zona de incerteza (probabilidade entre 10 e 90% da ocorrência de corrosão), enquanto que 90% se encontra na zona de baixa probabilidade (menor que 10%), de acordo com a avaliação contida na ASTM C-876/91 onde a linha vermelha representa a o limite superior da zona de incerteza e a linha amarela representa seu limite inferior. Também deve ser mencionado que, corroborando com o ensaio de aspersão de nitrato de prata e fenolftaleína executados no pilar P1, onde se pode observar o baixo teor de cloretos – concreto apresentando coloração mais escura após a aspersão do nitrato de prata e a alcalinidade do concreto – coloração rósea após a aspersão da fenolftaleína, os valores das medições de potencial de corrosão também se encontram em sua maioria na condição de concreto seco carbonatado (da base até a extremidade superior), segundo os critérios da recomendação RILEM TC 154-EMC.

Para o elemento P2 (gráficos 4 e 5) foi observada uma tendência levemente diferente, onde uma maior fatia de potenciais aparece nas zonas de incerteza e de alta probabilidade em relação ao caso anterior do pilar P1, mesmo assim, os resultados ainda se encontram majoritariamente na zona de baixa probabilidade. Percebe-se também o aumento da probabilidade conforme a diminuição da altura da posição onde foram feitas as medições. O gráfico das frequências relativas dos potenciais de corrosão medidos (gráfico 6) retrata de forma clara essa nova tendência, mostrando que, de acordo com os critérios de Van Daveer (ASTM C-876/91), 5% das medidas de potenciais de corrosão se encontram na zona de alta probabilidade, enquanto que 20% se encontram na zona de incerteza e 75% na zona de baixa probabilidade de corrosão. Quanto à avaliação da recomendação RILEM TC 154-EMC, a maior parte dos valores se encontra na condição de concreto seco carbonatado (entre a extremidade superior e a metade do pilar), apresentando também representação em menor escala de concreto úmido carbonatado (metade inferior do pilar) e na base do pilar detectou-se contaminação por cloretos.

Alguns fatores, como a execução do lançamento do concreto, a grande densidade de armadura na região ou a maior ação da umidade na extremidade inferior do pilar podem ser considerados para explicar essa tendência demonstrada pelos resultados obtidos quanto ao potencial de corrosão na base dos pilares apresentar maior eletronegatividade do que na região central dos mesmos.

Na base dos pilares há uma ocorrência maior de falhas no lançamento do concreto, principalmente quando este procedimento é executado a partir de uma certa

altura e sem os cuidados adequados. Tal situação conduz à segregação do concreto, ocasionando a menor concentração de pasta e uma maior concentração de agregados nesta região, fazendo surgir duas regiões com concreto em diferentes teores de cimento (uma mais rica, situada na porção central, e outra mais pobre, situada na base do pilar, onde os valores do potencial de corrosão tendem a ser mais negativos). A densidade de armaduras nessa mesma região é mais elevada, visto que é neste ponto que se faz o transpasse das armaduras, dificultando o adensamento do concreto lançado na base dos pilares e, conseqüentemente, influenciando os valores dos potenciais de corrosão. Ressalta-se também que nessa área, o acúmulo de água se dá por maior tempo e intensidade fazendo com que essa porção seja mais suscetível à ação da umidade que as regiões mais próximas da laje de cobertura, geralmente mais seca, justificando assim a maior eletronegatividade dos valores de potencial de corrosão na base dos pilares.

Outro ponto a ser destacado é que o elemento P2 apresentou valores mais eletronegativos que o P1, uma explicação para esse cenário pode ser indicada pela posição de P2 em relação à estrutura principal da torre, já que P2 está diretamente inserida na estrutura, enquanto que P1 se encontra mais afastada (3,8m) estando conectada à torre por meio de uma viga.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dados apresentados neste trabalho são resultados das inspeções realizadas em dois pilares da Torre de Salvamento do CBMPE, uma estrutura em concreto armado, com idade aproximada de 40 anos, apresentando sinais de patologias como pontos de infiltração e oxidação das armaduras, armaduras expostas e fissuras. Levando em conta que a Torre de Salvamento foi utilizada por muito tempo como suporte para uma caixa d'água, se encontrando desativada, privada de maiores serviços de manutenção, estando assim exposta às intempéries durante muitos anos, é condizente a ocorrência de valores mais eletronegativos nas áreas inferiores do pilar devido à e fatores como a execução do lançamento do concreto, a ação da umidade na estrutura e a maior densidade de armaduras na região da base do pilar. Segundo Cascudo (1999), os critérios de Van Daveer não têm aplicação imediata para uma corrosão cuja causa primordial não tenha sido pela ação de cloretos. Assim, casos de corrosão por carbonatação não devem ser avaliadas por este critério. Nesse caso, deve-se atentar para os critérios de avaliação da recomendação europeia RILEM TC 154-EMC para efetuar tais avaliações.

Quanto ao método do potencial de corrosão de meia célula, utilizado neste trabalho através do sistema Canin+ para avaliação das probabilidades da ocorrência de corrosão nas armaduras e da condição do concreto da peça avaliada. Pode-se dizer que se trata de um meio rápido e prático para a detecção de mudanças no sistema

aço/concreto (desde que se faça um monitoramento periódico da estrutura a ser inspecionada), mostrando-se uma ferramenta útil nos serviços de inspeção e avaliação da durabilidade do concreto armado. Como vantagens desse método de avaliação tem-se custo baixo, rapidez e facilidade na execução das medidas, simplicidade dos equipamentos, possibilidade de se realizar um rápido mapeamento de potenciais, fornecimento de uma indicação da intensidade da corrosão por meio da análise do gradiente de potencial apresentado, dentre outras. Como desvantagens citam-se as limitações para a aplicação da técnica de medição do potencial elétrico quanto aos casos de corrosão devido à carbonatação, pois seu desenvolvimento se dá através de macro elementos menores. A impossibilidade de detectar a corrosão de reforço de aço pré-tensionado quando este se encontra dentro de um tubo de proteção, as leituras da taxa de corrosão com valor limitado devido a sua variação em relação ao tempo, as distorções causadas pela espessura ou a alta resistividade do revestimento, a influência de fatores como umidade e teor de oxigênio no concreto, o não fornecimento de dados quantitativos da taxa de corrosão, dentre outros.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118:2014, Projeto de Estruturas de Concreto – Procedimento**. Rio de Janeiro, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C-876/91, Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete**. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 1991.

BAZANT, Z. **Physical model for steel corrosion in concrete structures**. Part 1 – Theory, Part-2 – Application, Journal of Structural Division, ASCE, 105, ST6, 1979, pp.1137-1166.

CALLISTER, WILLIAM D. JR. **Materials Science and Engineering An Introduction**. Department of Metallurgical Engineering The University of Utah with special contributions by David G. Rethwisch. The University of Iowa. USA. 2007.

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeções técnicas e eletroquímicas**. 2ª ed. São Paulo: Pini, 1999.

CASTRO, A., R. FERREIRA, A.M. LOPES, O. CASCUDO, H. CARASEK. **“Relationship between Results of Accelerated and Natural Carbonation in various Concretes”**. Proc. International RILEM conference on the use of recycled materials in buildings and structures. Barcelona, 2004. Pp. 988-997.

COLLEPARDI, M., MARCIALIS, A., TURRIZIANI, R. **Penetration of Chloride Ions into Cement Pastes and Concretes**, J. Am. Cer. Soc., Discussion and Notes. Vol. 55, N.10, 1972, pp.534-535.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **PORTARIA N° 439, DE 21 DE NOVEMBRO DE 2003** Publicada no DOU de 25/11/2003

GJØRV, O.E. **Control of steel corrosion in marines sea structures**. ACI Separate Communication, SP-49. Detroit. 1975, pp.1-10.

GJØRV, O.E.; VANNESLAND; EL-BUZAYDY. **Diffusion of Dissolved Oxygen Through Concrete**. Coorrosion/76, Int. Corrosion Forum. March 22-26, 1976.

GJØRV, O.E.; VANNESLAND; EL-BUZAIDY. **Electrical Resistivity of Concrete in the Oceans**. The 9th Annual Offshore Technology Conference in Houston. May 2-5, 1977, pp.581-588.

GJØRV, O.E. **Durability design of concrete structures in severe environments**. Published by Taylor & Francis, 2009.

MEDEIROS, M. H. F.; BALBINOT, G. B.; HELENE, P. **Inspeção em prédios no Rio de Janeiro: corrosão em pilares**. Concreto & Construções, v. 57, p. 58-66, 2010.

RIBEIRO, D. V.; SALES, A.; SOUZA, C. A. C.; ALMEIDA, F. C. R.; CUNHA, M. P. T.; LOURENCO, M. Z.; HELENE, P. **Corrosão em estruturas de concreto armado: Teoria, controle e métodos de análise**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier Brasil, 2014.

RILEM TC 154-EMC. **Half-cell potential measurements – Potential mapping on reinforced concrete structures**. Materials and Structures, Vol. 36, 2003.

VIEIRA, D. V. et al. **Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado**. Matéria (Rio J.) [online]. 2010, vol. 15, nº. 3. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11145>> Acessado em: 18/01/2015.

TREJO, David; PILLAI, Radhakrishna G.. **Accelerated Chloride Threshold Testing: Part I-ASTM A 615 and A 706 Reinforcement**. ACI Materials Journal, Technical Paper. 2003.

TUUTTI, K.. **Corrosion of Steel in Concrete**, CBI, Research Report 4, 468p. Stockholm, Sweden (1982).

ANÁLISE DA CORROSÃO DE BARRAS NO CONCRETO ARMADO E PREVISÃO DE VIDA ÚTIL POR MEIO DE MODELO COMPUTACIONAL

Wanessa Souza de Lima

UNIP/INBEC, Pós Graduação em Engenharia
Diagnóstica;
Recife – PE.

Romilde Almeida de Oliveira

Universidade Católica de Pernambuco, Centro de
Ciências e Tecnologia;
Recife – PE.

RESUMO: O número de incertezas relacionadas a fatores como propriedades dos materiais, mecanismos de deterioração, carga ambiental, entre outros, torna a previsão de vida útil de estruturas de concreto um problema complexo. Diante de todos os problemas de degradação que tem surgido, onde a corrosão de armaduras aparece como um dos mais significantes, afetando diretamente a segurança, capacidade de serviço e vida útil das estruturas. Uma das consequências deste cenário se mostra no desenvolvimento e atualização de normas técnicas, como a norma de desempenho NBR 15575 e a norma de projeto de estruturas de concreto NBR 6118, objetivando definir exigências técnicas e responsabilidades em relação à durabilidade das estruturas de concreto. Este trabalho tem como objetivo analisar as medidas de potencial de corrosão obtidas na inspeção de dois pilares da Torre de Salvamento do Corpo de Bombeiros Militares de

Pernambuco e estimar a vida útil de estruturas em concreto armado similares, em conformidade com as normas NBR 6118 e NBR 15575, por meio do modelo computacional de previsão Life-365. Para isso foram inspecionados dois pilares da citada Torre, onde se verificou que os potenciais de corrosão nos dois elementos investigados encontram-se majoritariamente na condição de concreto seco carbonatado, apresentando contaminação por cloretos na base do pilar P2, segundo os critérios adotados neste estudo. Através da previsão de vida útil fornecida pelo Life-365 foi possível estabelecer uma relação entre a utilização combinada de concreto com maior f_{ck} e adições minerais com o retardamento da propagação de cloretos em estruturas de concreto.

PALAVRAS-CHAVE: corrosão; durabilidade; vida útil; concreto.

ABSTRACT: The number of uncertainties related to factors such as material properties, deterioration mechanisms, environmental load, among others, makes the prediction of the lifespan of concrete structures a complex problem. Faced with all the problems of degradation that has arisen, where the corrosion of steel bars appears as one of the most significant, directly affecting the safety, serviceability and lifespan of the structures. One of the consequences of this scenario is the

development and updating of technical standards, such as performance standard NBR 15575 and the concrete structure design standard NBR 6118, aiming to define technical requirements and responsibilities regarding the durability of concrete structures. This work aims to analyze the corrosion potential measurements obtained in the inspection of two pillars of the Salvage Tower of the Military Fire Brigade of Pernambuco and to estimate the lifespan of similar reinforced concrete structures in accordance with the standards NBR 6118 and NBR 15575, using the predictive model Life-365. In order to do this, two pillars of the tower were inspected, where it was verified that the potential of corrosion in the two investigated elements are mainly in the condition of carbonated dry concrete, presenting contamination by chlorides at the base of the P2 pillar, according to the criteria adopted in this study. Through the lifespan prediction provided by the Life-365 software it was possible to establish a relationship between the combined use of concrete with higher f_{ck} and mineral additions with delaying the propagation of chlorides in concrete structures.

KEYWORDS: corrosion; durability; lifespan; concrete.

1 | INTRODUÇÃO

O número de incertezas relacionadas a fatores como propriedades dos materiais, mecanismos de deterioração, carga ambiental, condições de uso, manutenção, operação, entre outros, torna a previsão de vida útil de estruturas de concreto um problema complexo, visto que, em decorrência dessas variáveis, não só as estruturas, como seus componentes e sistemas, deterioram-se a diferentes taxas.

Tal quadro faz com que ocorra um aumento na preocupação da comunidade técnico-científica no tocante à qualidade das novas estruturas e com a manutenção e segurança das existentes, diante de todos os problemas de degradação que tem surgido, dentre os quais a corrosão de armaduras é um dos mais significantes. Uma das consequências deste cenário se mostra no desenvolvimento e atualização de normas técnicas, como a norma de desempenho - NBR 15575-1:2013 e a norma de projeto de estruturas concreto – NBR 6118:2014, a fim de definir exigências técnicas e responsabilidades em relação a durabilidade das estruturas de concreto, principalmente em relação à primeira, que estabelece especificação quanto à vida útil de projeto (VUP) mínima que um elemento ou estrutura de concreto deve atingir.

Os problemas devido à corrosão de armadura nas estruturas de concreto afetam diretamente sua segurança, capacidade de serviço e, conseqüentemente, sua vida útil, sendo um dos mais comuns e frequentes relacionados à durabilidade. Merece, portanto acompanhamento periódico, visto que o processo corrosivo no concreto armado é “silencioso”, segundo Ribeiro et al (2013) seus sintomas só aparecem muito depois do processo ter iniciado e propagado, sendo sua identificação precoce muito difícil.

Tal acompanhamento pode ser feito através de extensa gama de técnicas

de avaliação/monitoramento associados a modelos de previsão de vida útil que descrevam satisfatoriamente o processo de degradação, com a finalidade de identificar a ocorrência e até avaliar a gravidade da patologia, possibilitando assim dados para a tomada da melhor decisão quanto à adoção de ações mitigadoras preventivas ou, em casos tardios, recuperação/reforço da estrutura afetada.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência e a confiabilidade de técnicas que analisam a corrosão como um fenômeno eletroquímico, por meio da análise das medidas de potencial de corrosão obtidas na inspeção de dois pilares da Torre de Salvamento do Corpo de Bombeiros Militares de Pernambuco, aplicadas em conjunto com softwares de predição de vida útil de estruturas em concreto, estimando a vida útil de estruturas em concreto armado similares, em conformidade com as normas NBR 6118 e NBR 15575, através do modelo computacional de previsão de vida útil Life-365.

2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Corrosão de armaduras

Ribeiro et al (2013) define corrosão como a interação destrutiva de um material com o meio ambiente, resultado de reações químicas ou eletroquímicas, associadas ou não a ações físicas ou mecânicas de deterioração. No caso do concreto armado, além da proteção física que o concreto oferece ao separar o aço do meio externo, seu ambiente altamente alcalino (pH por volta de 13, numa escala que vai até 14), devido ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente em sua composição, forma uma película protetora em volta da armadura, conhecida como passivação, que em condições satisfatórias previne a propagação do processo corrosivo no aço.

Para que a corrosão ocorra a presença de água e oxigênio no meio é obrigatória, ou seja, tal patologia se manifesta quando o concreto apresenta permeabilidade, permitindo assim a entrada da umidade (H_2O) e substâncias como gás carbônico (CO_2) e íons cloretos que reagem ao interagirem com os componentes do aço, diminuindo o pH do meio e ocasionando a despassivação da armadura, o que abre espaço para o desencadeamento do processo corrosivo, conforme Figura 1.

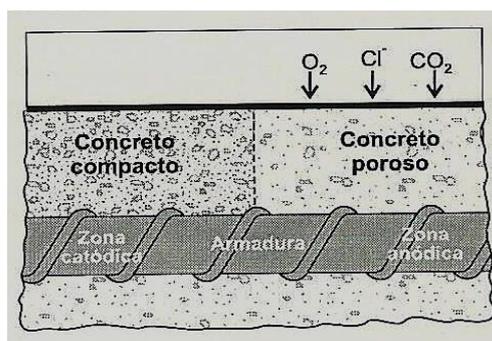


Figura 1: Efeitos do acesso de oxigênio ao concreto

Fonte: CASCUDO, 1999

A corrosão de armaduras em concreto é resultado de reações eletroquímicas, ou seja, ocorre obrigatoriamente em meio aquoso, que contém íons em sua composição, logo, os íons dos metais componente da armadura interagem com os da solução aquosa, passando a ocorrer um movimento entre o potencial do metal e da solução a fim de que se estabeleça o equilíbrio, formando o que se conhece por pilha eletroquímica, mostrada na Figura 2.

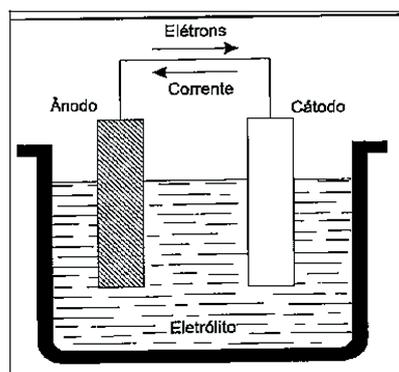


Figura 2 – Pilha eletroquímica

Fonte: CASCUDO, 1999

O concreto, se preparado e executado em não conformidade com o preconizado nos normativos vigentes, pode perder as propriedades que o caracteriza como uma barreira para a corrosão, permitindo que as armaduras estejam suscetíveis aos ataques de íons ou substâncias ácidas agressivas existentes na atmosfera, dentre eles os mais frequentes são os íons cloreto (Cl^-) e o dióxido de carbono (CO_2), sendo estes protagonistas dos dois mecanismos de propagação da corrosão que serão explorados mais adiante.

A corrosão de armaduras figura entre as principais patologias encontradas nas edificações atualmente, afetando diretamente a durabilidade do concreto, tendo como consequências principais a ocorrência fissuração e em casos mais avançados sua deterioração.

Para a ocorrência da corrosão das armaduras em concreto é necessária a presença de um eletrólito (a água desempenha esse papel), oxigênio, diferença de potencial (íons liberados pelo metal), além de agentes agressivos que somados aos três fatores obrigatórios supracitados acarretam na perda da passivação do aço, acelerando todo o processo. Por fim, os produtos comumente formados ao fim das reações são óxidos e hidróxidos de ferro.

2.1.1 Passivação do concreto

Passivação é a película protetora formada devido ao ambiente altamente alcalino do concreto. A alcalinidade do concreto tem origem nas reações de hidratação dos

silicatos de cálcio (C_2S e C_3S) componentes do cimento que formam como produto o hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$, com seu pH por volta de 12,6. Segundo Ribeiro et al (2013), no estado passivo a velocidade de corrosão do metal é muito baixa, estando a redução na velocidade na ordem de 10^4 a 10^6 vezes. A camada passiva do concreto é instável, suscetível a danos ou trincas e sensível às alterações no pH do meio (diminuição da alcalinidade), apresentado na Figura 3.

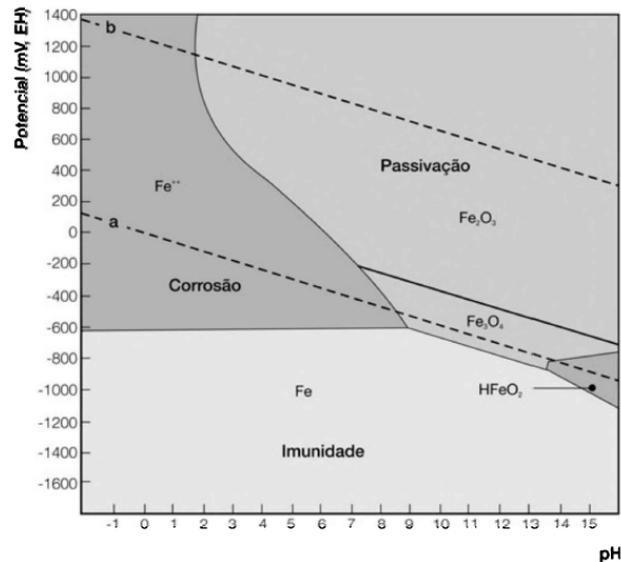


Figura 3 – Diagrama de Pourbaix, que relaciona pH e potencial para a previsão das condições em que ocorrem corrosão, imunidade ou possibilidade de passivação

Fonte: RIBEIRO et al, 2013

Quando o $Ca(OH)_2$ reage com o CO_2 atmosférico, um dos impactos dessa reação é a redução do pH do meio, afetando a estabilidade da camada passivadora. Logo, a proteção dessa película protetora contra danos mecânicos e a manutenção de sua estabilidade são cruciais na prevenção da ocorrência do processo corrosivo, sendo esta a função principal do recobrimento de concreto na estrutura no tocante à corrosão das armaduras.

2.1.2 Principais mecanismos de propagação da corrosão

2.1.2.1. Corrosão da armadura por cloretos

Ribeiro et al (2013) classificam a corrosão induzida por cloretos como a maior causa de deterioração e degradação em estruturas de concreto armado. Sua ocorrência se deve à reação dos íons cloretos, presentes na pasta de cimento, armadura, em regiões anódicas formando o ácido clorídrico (HCl), destruindo a camada passivadora da armadura e tornando a superfície do aço sujeita ao processo corrosivo, onde o próprio aço atua como anodo e a camada passivadora como catodo, acarretando na formação de pites, ver Figura 4. Tal processo só ocorre na presença de água e

oxigênio.

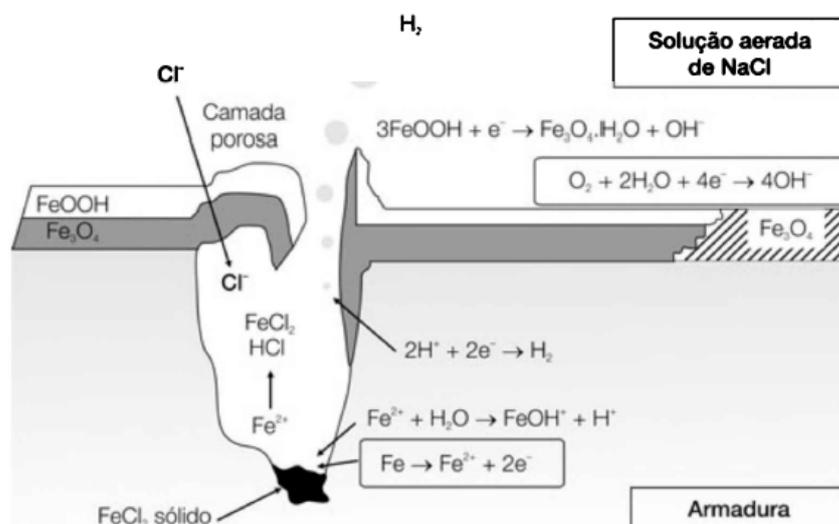


Figura 4 – Desenho esquemático da corrosão por pite decorrente da ação dos íons cloretos

Fonte: RIBEIRO et al, 2013

Para Neville e Brooks (2013) a presença de C_3A pode ser benéfica quanto à minimização dos riscos da ocorrência da corrosão por cloretos, visto que o C_3A reage com os cloretos formando o cloroaluminato de cálcio, conhecido por sal de Friedel ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$), que por sua vez incorpora-se às fases sólidas do cimento hidratado. Logo, conclui-se que o uso de cimento resistente a sulfatos (com baixo teor de C_3A) aumenta o risco de corrosão. O uso de cimento com escória ou pozolanas também são vistos como benéficos, pois as adições restringem a mobilidade dos íons na pasta de cimento hidratado.

2.1.2.2. Corrosão da armadura por carbonatação

A carbonatação é uma das principais reações químicas que podem afetar a vida útil de uma estrutura em concreto armado, onde o gás carbônico (CO_2), presente na atmosfera, e os elementos componentes do cimento hidratado (hidróxido de cálcio – $Ca(OH)_2$), na presença de umidade, reagem produzindo carbonato de cálcio ($CaCO_3$), resultando na redução do pH do concreto, geralmente maior que 12,5, para valores em torno de 8,5 (BAKKER, 1988, MEHTA e MONTEIRO, 2008). É um processo lento e que ocorre da superfície para o interior da estrutura e sua evolução depende de três fatores: permeabilidade do concreto, teor da umidade e de CO_2 no meio-ambiente.

A redução da alcalinidade da pasta de cimento afeta as condições de estabilidade química da película passivante da armadura, criando as condições favoráveis para o desencadeamento do processo corrosivo.

O desenvolvimento da carbonatação é favorecido na ocorrência de desconformidades como espessura de recobrimento insuficiente, elevada relação água/cimento, porosidade elevada e ciclos de umedecimento e secagem reduzidos,

uma das consequências dessas práticas é o aumento da velocidade de carbonatação.

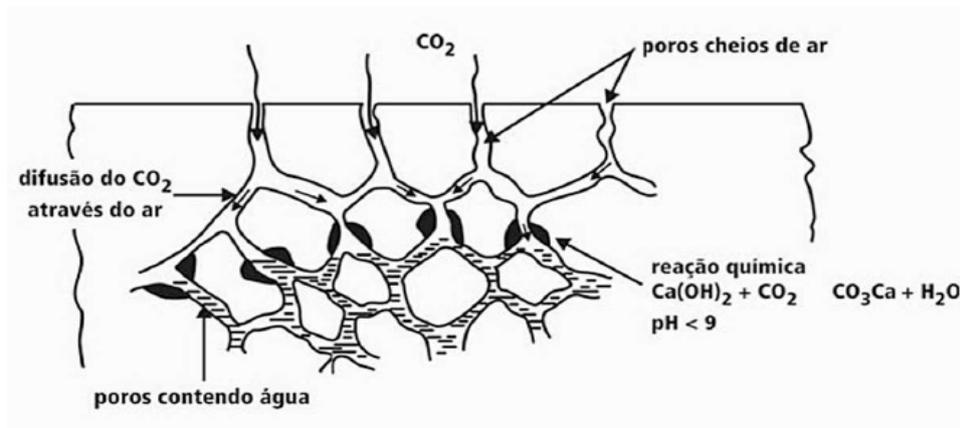


Figura 5 – Desenho esquemático da penetração do CO₂ e do processo de carbonatação

Fonte: FUSCO, 2008

2.2 Materiais e métodos

2.2.1 Medição dos potenciais de corrosão de meia célula

O método do potencial de corrosão de meia célula não é capaz de medir a evolução e a velocidade do processo corrosivo da armadura, tendo, portanto, como principal finalidade a indicação das probabilidades de ocorrência da corrosão e a consequente classificação do estado do concreto, resultando uma imagem característica do estado de corrosão da superfície do aço dentro do concreto. Essa técnica trabalha com a relação eletroquímica entre o aço e o concreto, o eletrodo de referência do sistema Canin+ é uma meia célula de cobre/sulfato (Cu/CuSO₄), utilizando uma vareta de cobre imersa em uma solução saturada de sulfato de cobre, que mantém um potencial constante de 10 MΩ. O eletrodo de referência, conectado por meio de um voltímetro de alta impedância ao reforço de aço, deve ser movimentado em uma grade, definida de acordo com a estrutura analisada, acima da superfície de concreto, conforme Figura 6.

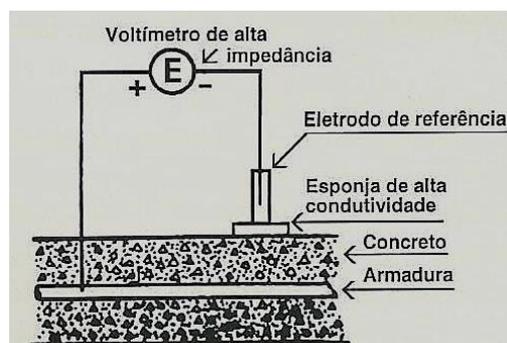


Figura 6: Representação esquemática do sistema de medição do potencial de corrosão de meia célula.

Fonte: CASCUDO, 1999

Os potenciais coletados através das medições realizadas desta vez serão avaliados através de critérios mais abrangentes do que os previstos na norma ASTM C-876/91, também conhecidos como critérios de Van Daveer e cuja aplicação imediata não é indicada para processos corrosivos deflagrados devido à ação da carbonatação. Nesse caso, a avaliação seguirá o proposto na recomendação europeia RILEM TC 154-EMC e o proposto por Rincon *et al* (1998) *apud* Bastos (2005), que utiliza como base o Diagrama de Pourbaix para a determinação das faixas de probabilidade de corrosão, dispostos nas tabelas 1 e 2.

Concreto saturado de água sem O ₂	-0,9 ... -1,0 V
Concreto úmido contaminado com cloreto	-0,4 ... -0,6 V
Concreto úmido isento de cloreto	+0,1 ... -0,2 V
Concreto úmido carbonatado	+0,1 ... -0,4 V
Concreto seco carbonatado	+0,2 ... 0,0 V
Concreto seco não carbonatado	+0,2 ... 0,0 V

Tabela 1: Intervalos do potencial de meia célula do aço em concreto medidas em relação a um eletrodo de referência de Cu/CuSO₄

Fonte: RILEM TC 154-EMC, 2003.

Condição	Potencial (E _{corr}) (mV, Cu/CuSO ₄)	Observações	Risco de dano
Estado passivo	+200 a -200	Ausência de Cl ⁻ ; pH > 12,5; H ₂ O; (UR elevada)	Desprezível
Corrosão localizada	-200 a -600	Cl ⁻ ; O ₂ ; H ₂ O; (UR elevada)	Alto
Corrosão uniforme	+200 a -150	Carbonatado; O ₂ ; H ₂ O; (UR baixa)	Baixo
Corrosão uniforme	-150 a -600	Carbonatado; O ₂ ; H ₂ O; (UR elevada)	Moderado-alto
Corrosão uniforme	-400 a -600	Cl ⁻ elevado; H ₂ O ou carbonatado H ₂ O, (UR elevada)	Alto
Corrosão uniforme	< -600	Cl ⁻ elevado, H ₂ O elevado, sem O ₂	Desprezível

Tabela 2: Probabilidades de ocorrência de corrosão da armadura em função do potencial, das condições do concreto e do meio-ambiente

Fonte: Rincón *et al*, 1998 *apud* Bastos, 2005.

2.2.1.1. Planejamento e preparo da estrutura para a inspeção

Foram inspecionados dois pilares, denominados P1 e P2 (Figura 8-a), da Torre de Salvamento do CBMPE (Corpo de Bombeiros Militar de Pernambuco), localizada no Quartel Central, situado na Av. João de Barros nº. 399, Boa Vista, Recife / PE. Segundo a NBR 6118:2014, o ambiente onde está situada a estrutura analisada é

classificado como sendo de classe II – agressividade moderada. Uma estrutura em concreto armado, que, segundo informações coletadas no local, possui idade estimada de 40 anos de construída, fck de projeto de 15 MPa, tendo seu uso desvirtuado durante certo período como suporte de caixa d'água.

Visualmente foi possível detectar manifestações patológicas como pontos de ferragens expostas e oxidadas, infiltrações e fissuras verticais em seus elementos estruturais (pilares, vigas e lajes), destacamento do revestimento externo, como se pode observar no material fotográfico exposto a seguir nas Figuras 7-a, 7-b, 7-c e 7-d, ressaltando-se que algumas dessas manifestações foram oriundas de fontes mecânicas (impactos de veículos na estrutura).

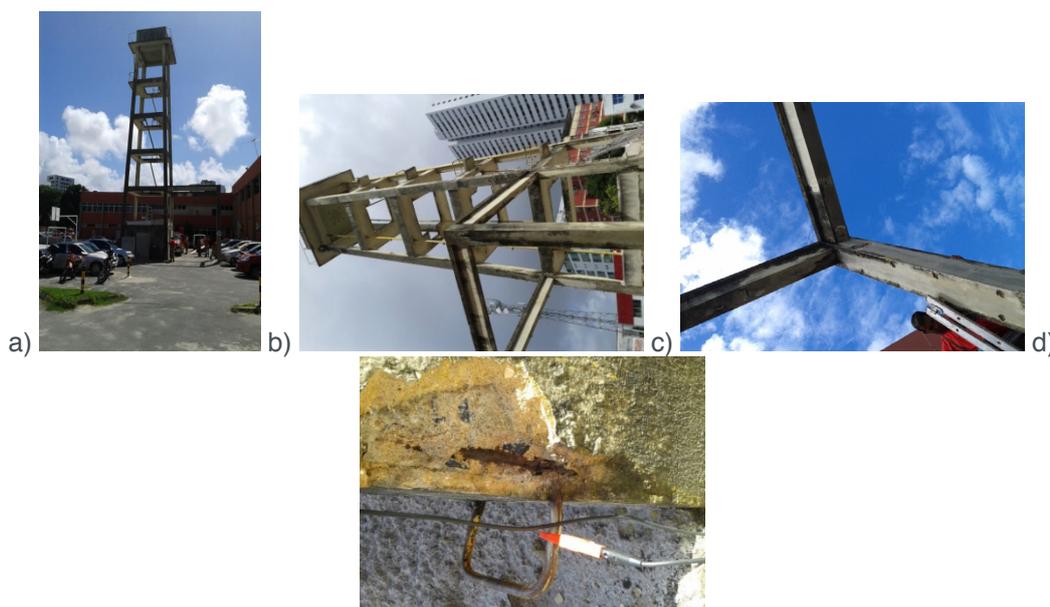


Figura 7: a e b) Vista geral da Torre de Salvamento do CBMPE; c e d) elementos da Torre de Salvamento do CBMPE apresentando destacamento do revestimento externo, pontos de ferragem exposta e oxidada.

Fonte: autoria própria

2.2.1.2. Execução das inspeções

Após a identificação dos pilares a serem inspecionados (denominados P1 e P2, conforme Figura 8-a), colocou-se a tampa do eletrodo, também composta por uma rolha de madeira, de molho em um recipiente com água, pois, para assegurar um contato de baixa resistividade a rolha deve estar saturada por água. Em seguida preparou-se uma solução de água destilada e sulfato de cobre saturado na proporção de 40 unidades de massa de CuSO_4 para 100 unidades de massa de H_2O (nessa aplicação 15g de CuSO_4 foram necessários para a solução), a qual, depois de pronta, foi inserida no recipiente do eletrodo de barra e fechado.

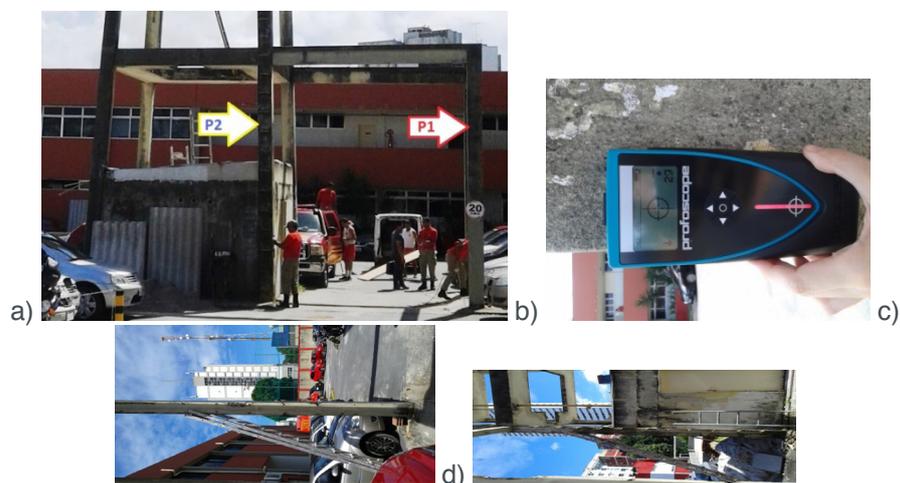


Figura 8: a) Identificação dos pilares inspecionados; b) localização das armaduras; c) preparação dos pilares para a execução do ensaio, com a remoção do revestimento externo nos pontos da grade pré-definida.

Fonte: autoria própria

Durante o tempo necessário para saturar a rolha e para o preparo da solução de sulfato de cobre, foram localizadas as posições das armaduras nas peças investigadas, medidas a espessura do concreto e as bitolas das armaduras longitudinais (principais) e transversais (estribos), com o auxílio do pacômetro “Profoscope”, e definidas as grades na superfície dos pilares, vide Figura 9 e Figuras 8-b, 8-c e 8-d, visando identificar, de forma mais precisa possível, a extensão da superfície a ser inspecionada. Para o caso em tela foi adotada a grade de 14x50 cm no pilar denominado P1 e 14x40 cm no pilar denominado P2.

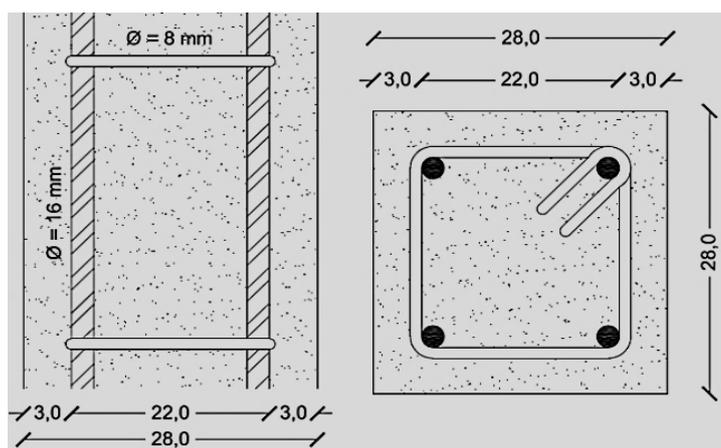


Figura 9: Representação esquemática das seções transversal e longitudinal dos pilares P1 e P2, medindo 28x28 cm de seção transversal, com recobrimento de 3,0 cm e as armaduras principais com bitola de 16 mm e estribos com bitola de 8 mm.

Fonte: autoria própria

Para os elementos estruturais inspecionados, foi feita uma verificação quanto à variação dos potenciais medidos e constatou-se a necessidade da remoção do revestimento externo em massa única dos pilares para a obtenção de maior precisão dos

valores coletados, tornando desnecessárias correções ou compensações posteriores, conforme instruções constantes do manual do equipamento utilizado (Sistema Canin+ da Proceq). Em seguida a superfície de testes foi pré-umedecida para aumentar a mobilidade dos íons na área, favorecendo o processo eletroquímico no sistema aço/concreto. Para efeito de comparação, foram executadas aspersões de nitrato de prata e fenolftaleína, de acordo com o preconizado nas normas internacionais pela UNI-7928 e RILEM CPC-18, respectivamente, para verificar a presença de íons cloreto e o estado de carbonatação do concreto dos pilares e enfim procederam-se as medições, conforme Figuras 10-a, 10-b, 10-c e 10-d.

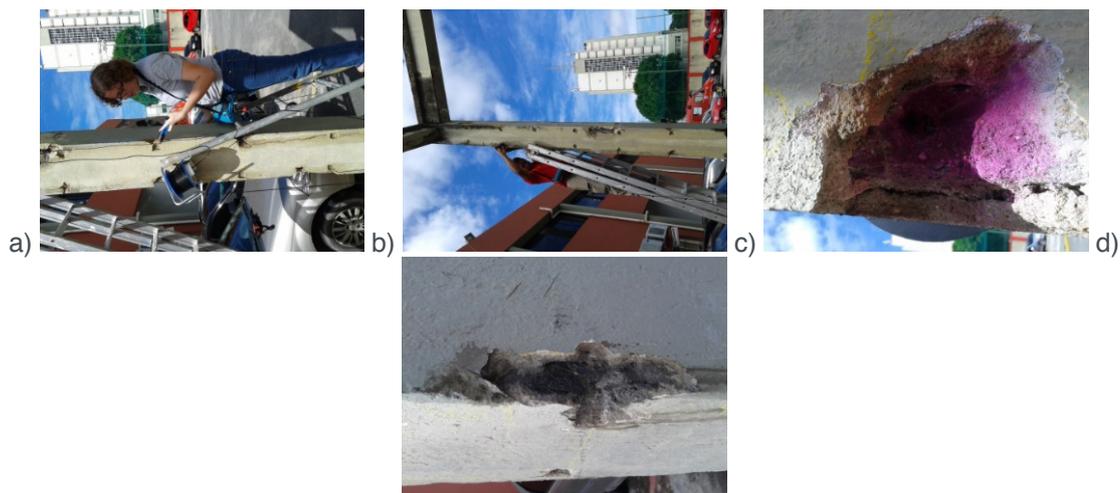


Figura 10: a e b) Execução das medições de potencial de corrosão; c) aspersão de fenolftaleína no elemento P1; d) aspersão de nitrato de prata no elemento P1.

Fonte: autoria própria

2.2.2 Estimativa da vida útil por meio do modelo computacional Life-365

De posse das informações coletadas *in loco* e dos potenciais de corrosão coletados, levando em consideração os parâmetros de referência constantes da norma NBR 6118:2014 – Projeto de estruturas de concreto – Procedimento para definição e estimativas de classe de agressividade ambiental, relação água/cimento, composição ou traço do concreto, aliado ao recobrimento do concreto obtido por meio do pacômetro “Profoscope”, alimenta-se o programa computacional Life-365 com os dados de entrada necessários, dispostos na Figura 11.

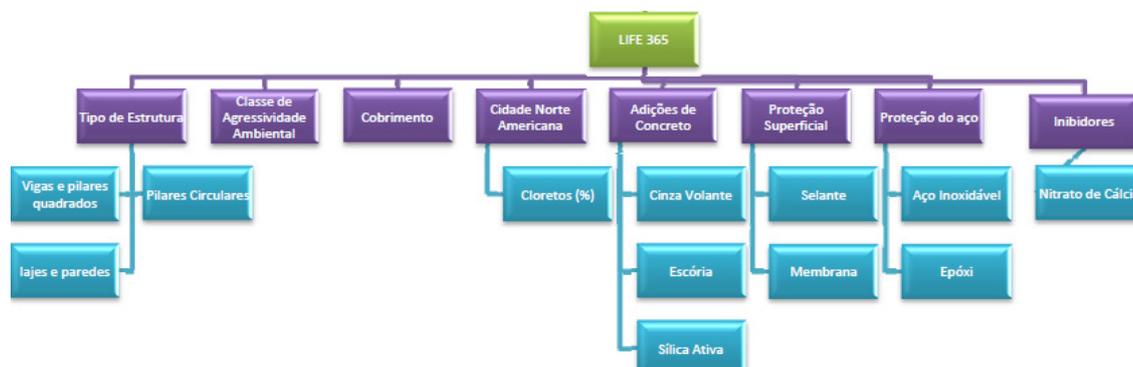


Figura 11: Dados de entrada do software de previsão de vida útil Life-365.

Fonte: Miranda, 2014

O Life-365 foi desenvolvido em 1999 por um consórcio de empresas norte americano, com o objetivo de estimar a vida útil do concreto armado, também permitindo a inserção de sistemas de proteção contra manifestações patológicas como a corrosão de armaduras. No caso de uma estrutura exposta aos seus principais mecanismos de propagação da corrosão, por exemplo, ação de cloretos, o programa computacional pode até resultar numa redução do custo do seu ciclo de vida.

Quanto ao dado de entrada cidade, deve-se atentar que o Life-365 foi desenvolvido levando em conta as características ambientais (temperaturas médias mensais e a condição de exposição aos cloretos) de cidades dos Estados Unidos, devendo-se, portanto, selecionar uma cidade norte americana com clima similar ao encontrado no local onde está situada a estrutura em análise aqui no Brasil ou inserir tais dados, quando da disponibilidade destas informações.

A fim de estimar a vida útil de uma peça similar, com as mesmas medidas e recobrimento (ver figura 9) à submetida aos ensaios de medição de potencial de corrosão, foram definidos seis casos de peças de concreto armado, expostos na tabela 3, considerando o disposto na NBR 6118:2014 quanto às correspondências entre a classe de agressividade e a qualidade do concreto (com dosagens de concreto adotadas de C25 e C30), diferentes teores de adições minerais e sem o emprego de nenhum inibidor ou barreira protetora nas armaduras. O objetivo desta análise é investigar o tempo necessário para que a frente de despassivação por cloretos chegue à armadura e inicie a corrosão.

Alt name	w/cm	SCMs	Inhib.	Barrier	Reinf.
Caso 1 - C25 Controle (0% adições)	0.6				Black Steel
Caso 2 - C25 30% Escória, 5% Sílica	0.6	Slag (30%); Silica Fume (5%);			Black Steel
Caso 3 - C25 70% Escória, 10% Sílica	0.6	Slag (70%); Silica Fume (10%);			Black Steel
Caso 4 - C30 Controle (0% adições)	0.5				Black Steel
Caso 5 - C30 30% Escória, 5% Sílica	0.5	Slag (30%); Silica Fume (10%);			Black Steel
Caso 6 - C30 70% Escória, 10% Sílica	0.5	Slag (70%); Silica Fume (10%);			Black Steel

Tabela 3: Tabela-resumo contendo as dosagens utilizadas para cada caso pré-estabelecido, segundo os critérios da NBR 6118:2014.

Fonte: autoria própria, gerada pelo software Life-365

Como a temperatura ao longo do ano e a condição de exposição de cloretos não estavam disponíveis para as condições brasileiras, escolheu-se como localidade para este estudo a cidade de San Juan, no Porto Rico, por se tratar de uma cidade litorânea, cuja temperatura média se aproxima daquelas da região do litoral pernambucano (entre 25 °C e 28 °C), conforme exposto na Figura 12.

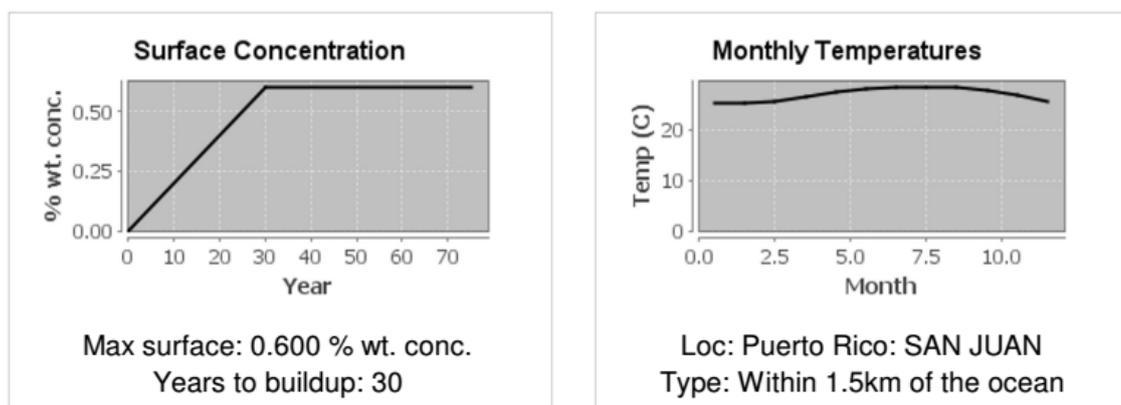


Figura 12: Condições ambientais adotadas no software Life-365 para estimação de vida útil.

Fonte: autoria própria, gerada pelo software Life-365

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ensaio de medição do potencial de corrosão

Os resultados obtidos nas medições de potencial para cada pilar se encontram expostos nos gráficos 1 e 4, onde também estão correlacionados com as probabilidades do desencadeamento do processo corrosivo determinadas pela RILEM TC 154-EMC, e com os critérios propostos por Rincon *et al* (1998) *apud* Bastos (2005), que utiliza como base o Diagrama de Pourbaix.

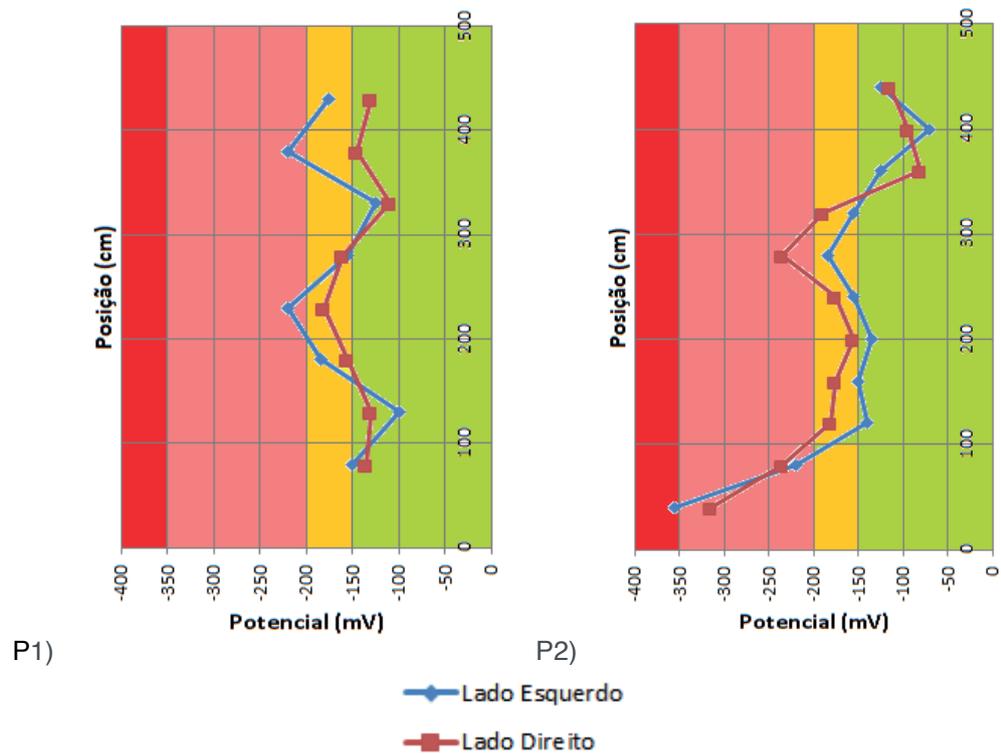


Gráfico 1: Correlação entre as medidas de potencial de corrosão referentes aos pilares P1 e P2 e os critérios de avaliação constantes no trabalho de Rincon *et al* (1998) *apud* Bastos (2005).

Fonte: autoria própria

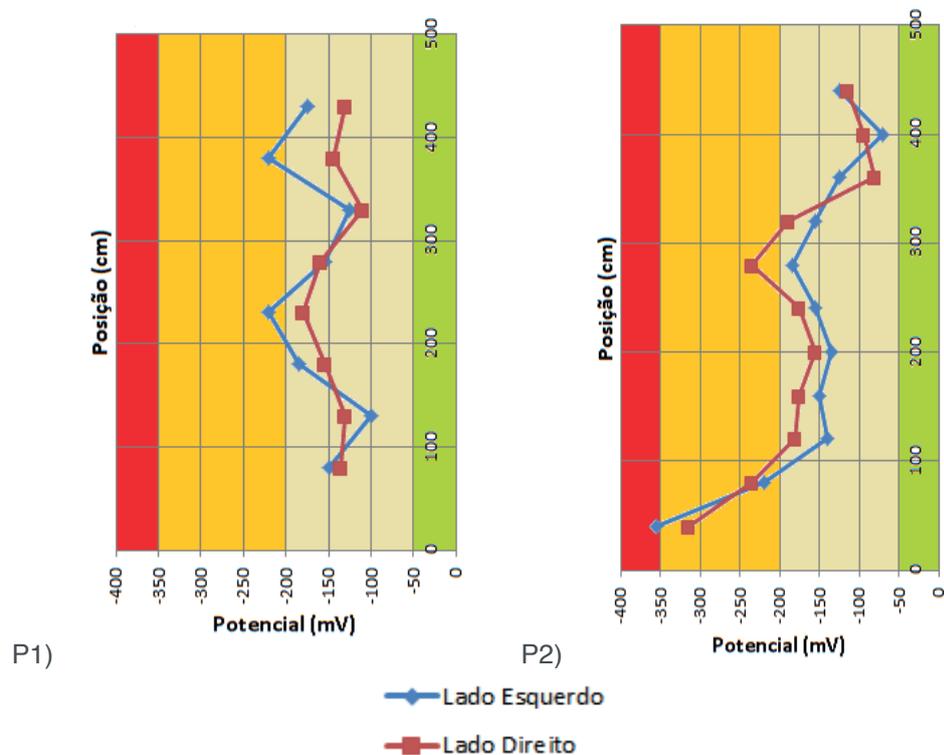


Gráfico 2: Correlação entre as medidas de potencial de corrosão referentes aos pilares P1 e P2 e os critérios de avaliação constantes na recomendação RILEM TC 154-EMC.

Fonte: autoria própria

Ressalta-se, antes de qualquer avaliação, que o potencial do eletrodo de cobre

apresenta valores mais positivos que o potencial do sistema aço/concreto, logo, o usual é que os valores obtidos nas inspeções sejam negativos independentemente do estado da armadura (MEDEIROS et al, 2010), tal comportamento foi observado nas medições realizadas para a elaboração deste relatório.

A partir dos gráficos 1 e 2, percebe-se que o elemento P1 apresentou valores de potenciais majoritariamente nas faixas de probabilidade baixa a moderada dos critérios de Rincon *et al* (1998) *apud* Bastos (2005), onde a faixa vermelha representa a zona de alto risco de corrosão, faixa laranja representa a zona de risco moderado da ocorrência do processo corrosivo e a verde a zona de risco baixo ou desprezível.

Também deve ser mencionado que, corroborando com o ensaio de aspersão de nitrato de prata e fenolftaleína executados no pilar P1, onde se pode observar o baixo teor de cloretos – concreto apresentando coloração mais escura após a aspersão do nitrato de prata (foto 10-d) e a alcalinidade do concreto – coloração rósea após a aspersão da fenolftaleína (foto 10-c), os valores das medições de potencial de corrosão também se encontram em sua maioria na condição de concreto seco carbonatado (da base até a extremidade superior), segundo os critérios da recomendação RILEM TC 154-EMC, bem como pelos critérios de Rincón, onde a classificação majoritária é a de concreto carbonatado com umidade relativa elevada e ausência de cloretos.

Para o elemento P2 foi observada uma tendência levemente diferente, onde uma maior fatia de potenciais aparece nas zonas de risco moderado-alto (representado pela faixa rosa) e alto (representado pela faixa vermelha) em relação ao caso anterior do pilar P1, mesmo assim, os resultados ainda se encontram majoritariamente na zona de moderado a baixo risco (representadas pelas faixas amarela e verde) de ocorrência de corrosão. Quanto à avaliação da recomendação RILEM TC 154-EMC, a maior parte dos valores se encontra na condição de concreto seco carbonatado (entre a extremidade superior e a metade do pilar), apresentando também representação em menor escala de concreto úmido carbonatado (metade inferior do pilar) e na base do pilar foi detectada contaminação por cloretos, tal classificação condiz com o que estabelece os critérios de Rincon *et al* (1998) *apud* Bastos (2005), onde registrou-se leituras de concreto contaminado por cloretos com umidade relativa elevada na base do pilar, concreto carbonatado com umidade relativa elevada na metade inferior do pilar e concreto carbonatado com umidade relativa baixa entre a extremidade superior e a metade do pilar.

3.2 Estimativa da vida útil por meio do modelo computacional Life-365

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados da vida útil estimada pelo modelo de previsão de penetração de cloretos Life-365, onde se constata que a vida útil estimada pelo modelo aumenta conforme o aumento do teor de adições minerais, que agem no retardamento do início do processo corrosivo por cloretos, como observado no Gráfico 3. Ao mesmo tempo, o coeficiente de difusão de cloretos aos 28 dias (D28)

diminui conforme a diminuição da relação água/materiais cimentícios.

Alt name	D28	m	Ct	Init.	Prop.	Service life
Caso 1 - C25 Controle (0% adições)	2.40E-11 m ² /m/sec	0.2	0.05 % wt. conc.	4.2 yrs	6 yrs	10.2 yrs
Caso 2 - C25 30% Escória, 5% Sílica	1.05E-11 m ² /m/sec	0.37	0.05 % wt. conc.	7.7 yrs	6 yrs	13.7 yrs
Caso 3 - C25 70% Escória, 10% Sílica	4.61E-12 m ² /m/sec	0.6	0.05 % wt. conc.	29.4 yrs	6 yrs	35.4 yrs
Caso 4 - C30 Controle (0% adições)	1.38E-11 m ² /m/sec	0.2	0.05 % wt. conc.	5.1 yrs	6 yrs	11.1 yrs
Caso 5 - C30 30% Escória, 5% Sílica	2.65E-12 m ² /m/sec	0.37	0.05 % wt. conc.	18.2 yrs	6 yrs	24.2 yrs
Caso 6 - C30 70% Escória, 10% Sílica	2.65E-12 m ² /m/sec	0.6	0.05 % wt. conc.	47.1 yrs	6 yrs	53.1 yrs

Tabela 3: Vida útil estimada por meio da aplicação do modelo Life 365 para os casos propostos

Fonte: autoria própria, gerada pelo software Life-365

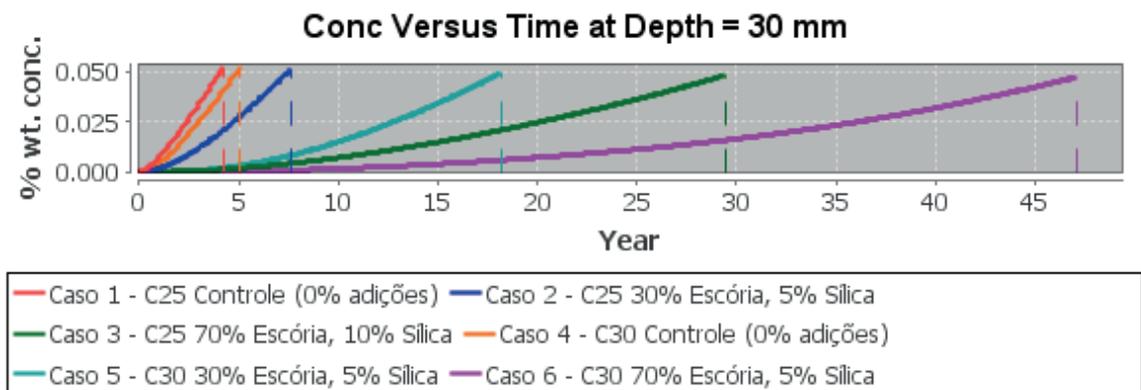


Gráfico 3: Concentração de cloretos profundidade 30 mm x Anos

Fonte: autoria própria, gerado pelo software Life-365

As dosagens de controle, tanto do concreto C25, quanto do concreto C30, apresentaram valores mais críticos, com menor vida útil, chegando pouco mais de 10 anos, mesmo com recobrimento utilizado ser compatível com a classe de exposição e apesar da NBR 6118/2014 não especificar um valor mínimo para vida útil de projeto de uma estrutura, o valor de 10 anos não é aceitável para a maioria das estruturas em concreto armado.

O uso de adições minerais, como escória e sílica ativa, retornou aumentos expressivos da vida útil das peças, com destaque maior para o caso 6, uma dosagem de concreto C30, com relação água/cimento de 0,50 e os valores máximos permitidos para o programa de teor de adições minerais (70% de escória e 10% de sílica), o único que atingiu vida útil maior que 50 anos (valor mínimo recomendado pela NBR 15755).

Salienta-se ainda que o coeficiente de difusão, um dos parâmetros mais importantes nos cálculos de vida útil, utilizado foi uma estimativa padrão do programa, possibilitando a ocorrência de erros na determinação da vida útil da estrutura.

4 | CONCLUSÃO

Os resultados da medição do elemento P2 apresentaram valores mais eletronegativos que P1, uma explicação plausível para esse cenário pode ser a posição de P2 em relação à estrutura principal da torre, já que P2 está diretamente inserida na estrutura, enquanto que P1 se encontra mais afastada (3,8m) estando conectada à torre por meio de uma viga (vide fotos 1-a e 2-a).

Os resultados também mostraram a tendência dos potenciais de corrosão na base dos pilares apresentarem maior eletronegatividade do que na região central dos mesmos, o que pode ser explicado pela ocorrência de alguns fatores como a execução do lançamento do concreto, a grande densidade de armadura na região ou a maior ação da umidade na extremidade inferior do pilar.

Os critérios propostos por Rincon *et al* (1998) *apud* Bastos (2005), adotados neste trabalho, se mostraram mais precisos que os critérios de Van Daveer, constantes da norma americana ASTM C-876, corroborando sempre com a avaliação feita segundo os critérios determinados pela recomendação europeia RILEM TC 154-EMC.

O método do potencial de corrosão de meia célula é uma técnica não destrutiva que facilita a investigação das estruturas de concreto armado, com o mínimo de intervenção. Com o emprego desse método é possível identificar a zona catódica onde preferencialmente poderá estar apresentando a corrosão, ou estar com armaduras despassivadas. Uma vez delimitada essa região é possível direcionar ensaios mais profundos e proceder à recuperação de forma mais pontual diminuindo custo e tempo na recuperação.

Como vantagens desse método de avaliação têm-se: custo baixo, rapidez e facilidade na execução das medidas, realização de um rápido mapeamento de potenciais, fornecimento de uma indicação da intensidade da corrosão por meio da análise do gradiente de potencial apresentado, dentre outras. Como desvantagens citam-se: limitações para a aplicação em casos de corrosão por carbonatação, impossibilidade de detectar a corrosão de reforço de aço pré-tensionado quando este se encontra dentro de um tubo de proteção, distorções causadas pela espessura ou pela alta resistividade do revestimento, além da influência de fatores como umidade e teor de oxigênio no concreto, dentre outros.

Quanto à estimativa de vida útil obtida através da aplicação Life-365, de maneira geral, a vida útil das misturas cresceu conforme o aumento dos teores de adições minerais e diminuição da relação água/materiais cimentícios e também que esses fatores atuam no retardamento do início da propagação dos cloretos no revestimento e na diminuição do coeficiente de difusão de cloretos.

O que torna o uso combinado de concretos com maior f_{ck} e adições minerais um meio viável de retardar o início do processo corrosivo em regiões cujo ambiente é extremamente agressivo, como é o caso de boa parte das cidades que compõem a Região Metropolitana do Recife, que apresentam condições de temperatura (entre 25

a 31°), umidade relativa do ar (média anual de 80%) que favorecem a instalação de processos corrosivos, além da grande incidência de névoa salina.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118:2014, Projeto de Estruturas de Concreto – Procedimento**. Rio de Janeiro, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15575:2013, Edificações habitacionais – Desempenho Parte 1: Requisitos gerais**. Rio de Janeiro, 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15575:2013, Edificações habitacionais – Desempenho Parte 2: Requisitos para os sistemas estruturais**. Rio de Janeiro, 2013.
- BAKKER, R. F. M. Initiation period. In: Schiessl, P., ed. **Corrosion of steel in concrete**. London: Chapman and Hall, 1988.
- BASTOS, E. J. O. **Propedêutica para o estudo da corrosão de armaduras em estruturas de concreto**, Tese de Doutorado, São Paulo: Universidade de São Paulo, 2005.
- BERENQUER, R. A. et al. **Recuperação Estrutural do Ginásio de Esportes Geraldo Magalhães - Geraldão**. In: 57º - Congresso Brasileiro do Concreto, 2015, Bonito - MS. O Futuro do Concreto para a Sustentabilidade das Construções, 2015.
- BUONO, L. P. S. **Corrosão de armaduras em estruturas de concreto armado ensaios eletroquímicos**. Monografia (Conclusão de curso de Engenharia Civil). São Paulo: Universidade Anhembi Morumbi, 2006. Disponível em: <<http://docplayer.com.br/906041-Universidade-anhembi-morumbi-luciana-pereira-de-souza-buono-corrosao-de-armaduras-em-estruturas-de-concreto-armado-ensaios-eletroquimicos.html>>
- CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeções técnicas e eletroquímicas**. 2ª ed. São Paulo: Pini, 1999.
- MEDEIROS, M. H. F.; BALBINOT, G. B.; HELENE, P. **Inspeção em prédios no Rio de Janeiro: corrosão em pilares**. *Concreto & Construções*, v. 57, p. 58-66, 2010.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: IBRACON, 2008.
- MIRANDA, A. L. M. **Previsão de vida útil das estruturas de concreto com base nos parâmetros da NBR 6118:2014 utilizando softwares**. Monografia (Conclusão de curso de Engenharia Civil). Brasília: Centro Universitário de Brasília, 2014. Disponível em: <<http://repositorio.uniceub.br/bitstream/235/6419/1/21129313.pdf>>
- NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do concreto**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- POSSAN, E. **Modelagem da carbonatação e previsão de vida útil de estruturas de concreto em ambiente urbano**, Tese de Doutorado, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- PROCEQ SA. **Instruções Operacionais – Analisador de Corrosão Canin+**. Schwerzenbach, 2012.
- RIBEIRO, D. V.; SALES, A.; SOUZA, C. A. C.; ALMEIDA, F. C. R.; CUNHA, M. P. T.; LOURENCO, M. Z.; HELENE, P. **Corrosão em estruturas de concreto armado: Teoria, controle e métodos de**

análise. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier Brasil, 2014.

RILEM CPC-18. **Measurement of hardened concrete carbonation depth**. Materials and Structures, (s.n.), 1988.

RILEM TC 154-EMC. **Half-cell potential measurements – Potential mapping on reinforced concrete structures**. Materials and Structures, Vol. 36, 2003.

TANESI, J. **Contribuição ao desenvolvimento de especificações por desempenho para concretos com escória de alto-forno**. Tese de doutorado. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2010.

UNI. **Determination of Chloride Ion Penetration, Italian Standard 7928**, Rome, 1978

ARGAMASSAS DE REJUNTE EXPOSTAS AOS CICLOS DE MOLHAGEM E SECAGEM

Valéria Costa de Oliveira

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia de Rondônia
Porto Velho – Rondônia

Emílio Gabriel Freire dos Santos

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia de Rondônia
Porto Velho – Rondônia

Rafael Alves de Oliveira

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia de Rondônia
Porto Velho – Rondônia

Júlia Silva Maia

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia de Rondônia
Porto Velho – Rondônia

RESUMO: A variedade de revestimentos cerâmicos existentes no mercado constitui diferentes substratos e, por sua vez, resultam em diferentes propriedades das argamassas a eles aderidas, além do constante aumento da demanda de placas cerâmicas em áreas molháveis e em fachadas. Em um revestimento aderente, a forma tradicional de selar os espaços vazios entre as placas cerâmicas, se dá através do emprego de argamassas de rejunte. O controle tecnológico empregado aos rejuntas apresenta-se obsoleto, uma vez que estes recebem inúmeros compostos como aditivos,

adições e pigmentos, sendo com o propósito de melhorar seu desempenho físico, aumentando sua elasticidade e aspecto visual. O objetivo principal foi o estudo frente à exposição e função da argamassa de rejuntamento em sistemas de revestimento aderido. A metodologia adotada foi um programa experimental com a finalidade de caracterização de cinco tipos dos rejuntas pré-fabricados e uma pasta de cimento com inclusão de pigmento, além de submetê-los a ciclos de secagem e molhagem. Os ensaios de molhagem e secagem destas argamassas seguiu a imersão em água dos painéis de placas cimentícias com o sistema de revestimentos cerâmico aderido por 72 horas seguido de 72 horas em estufa com temperatura de 50°C. Os resultados mostraram granulometria máxima de 1,18 mm; teor de água/materiais secos máxima de 0,28; percentual de material acumulado na peneira 75 μ m de 56 a 91% e retenção de água de 99 a 100%. A alteração de cor ocorreu para o rejunte superfino para porcelanato quando exposto aos ciclos de molhagem e secagem.

PALAVRAS-CHAVE: Argamassas de rejuntamento; Argamassas colantes; Sistema de revestimentos.

ABSTRACT: The variety of ceramic renderings on the market constitute different substrates and, in turn, result in different properties of the mortars adhered to them, in addition to the

constant increase in the demand for ceramic tiles in wettable areas and in façades. In an adherent rendering, the traditional way of sealing the voids between the ceramic plates is through the use of grout mortars. The technological control applied to the grouts is obsolete, since they receive numerous compounds as additives, additions and pigments, with the purpose of improving their physical performance, increasing their elasticity and visual appearance. The main objective was the study of the exposure and function of grout mortar in adhered rendering systems. The methodology adopted was an experimental program with the purpose of characterizing five types of prefabricated grouts and a paste of cement with pigment inclusion, besides subjecting them to drying and wetting cycles. The wetting and drying tests of these mortars followed the immersion in water of the panels of cement sheets with the ceramic rendering system adhered for 72 hours followed by 72 hours in a 50 ° C oven. The results showed maximum granulometry of 1,18 mm; water content / dry materials maximum of 0.28; percentage of material accumulated in the sieve 75µm from 56 to 91% and water retention from 99 to 100%. The color change occurred for the superfine grout for porcelain tile when exposed to the wetting and drying cycles..

KEYWORDS: grout mortars; Adhesive mortars; Rendering system.

1 | INTRODUÇÃO

A norma de desempenho ABNT NBR 15575-1:2013 classifica os revestimentos de fachadas, conforme tabela C3 - Custo de manutenção e reposição ao longo da vida útil, Categoria D, Alto custo de manutenção e/ou reparação, Custo de reposição superior ao custo inicial e Comprometimento da durabilidade que afeta outras partes do edifício.

Aliado ao embasamento da norma de desempenho, é relevante o emprego das argamassas colante industrializadas para a fixação dos elementos de revestimentos cerâmicos nos canteiros de obra, devido à maior aderência entre a placa cerâmica e o substrato, à redução do desperdício de materiais e ao aumento da produtividade da mão-de-obra aliadas ao uso dos produtos.

A variedade de revestimentos cerâmicos existente no mercado constitui diferentes substratos e, por sua vez, resultam em diferentes propriedades das argamassas a eles aderidas, além do constante aumento da demanda de revestimentos cerâmicos em áreas molháveis e em fachadas, apropriadas preocupações em relação à durabilidade do sistema cerâmico vêm sendo ressaltadas (OLIVEIRA, 2004).

Em um revestimento aderente, a forma tradicional de selar os espaços vazios entre as placas cerâmicas, se dá através do rejuntamento das juntas com selante ou argamassa específica. No caso do uso de argamassa, essa deve atender aos requisitos básicos de dificultar a entrada e passagem de água para o substrato, absorver deformações e solicitações da camada de revestimento e dar acabamento estético (LOPES, 2015).

Ressalta-se o preenchimento das juntas com os rejuntas pré-fabricados, que também se apresentam numa variedade de tipos e fabricantes. Para Ferreira, Gonçalves e Campanholi (2013), o controle tecnológico empregado a este tipo de argamassa apresenta-se obsoleto diante da multiplicidade de produtos industrializados, uma vez que estes recebem inúmeros compostos como aditivos, adições e pigmentos, sendo com o propósito de melhorar seu desempenho físico, aumentando sua elasticidade e aspecto visual.

Para Lopes (2015), frente à exposição e função da argamassa de rejuntamento em sistemas de revestimento aderido, o rejunte requer maior atenção já que o seu desempenho de forma isolada afeta no desempenho do sistema como um todo, seja do ponto de vista estético, de estanqueidade à água ou de segurança ao uso.

Assim, busca-se estudar as argamassas de rejuntas pré-fabricados comercializados na cidade de Porto Velho – RO, quando expostos a ciclos de molhagem e secagem. Espera-se disseminar os resultados no mercado local, além de incentivar os alunos dos cursos técnico em edificações e graduandos em engenharia civil ao estudo das propriedades e desempenhos dos produtos industrializados.

O objetivo principal da pesquisa consiste em caracterizar as argamassas de rejuntas comercializados em Porto Velho - RO. Quanto aos objetivos específicos:

- Avaliar três produtos de argamassas de rejuntas comercializados na cidade de Porto Velho- RO;
- Caracterizar os produtos quanto a massa específica e granulometria;
- Caracterizar as argamassas de rejuntas no estado fresco: a relação água/materiais secos indicada pelo fabricante; índice de consistência, retenção de água e teor de ar incorporado;
- Caracterizar as argamassas de rejuntas quanto a absorção de água por capilaridade, resistências mecânicas e alteração da cor;
- Aplicar ciclos de molhagem e secagem nos painéis montados para assentamento e rejuntamento de placas cerâmicas.

2 | ARGAMASSAS DE REJUNTAMENTO

Conforme a ABNT NBR 14992:2003, A. R uma mistura industrializada de cimento Portland e outros componentes homogêneos e uniformes, para aplicação nas juntas de assentamento de placas cerâmicas.

A classificação destas de acordo com esta norma é:

- Tipo I - Rejuntamento tipo I - Argamassa à base de cimento Portland para rejuntamento de placas cerâmicas para uso em ambientes internos e externos, desde que observadas as seguintes condições: aplicação restrita aos locais de trânsito de pedestres/transeuntes, não intenso; restrita a placas cerâmicas com absorção de água acima de 3% em ambientes externos, piso ou parede, desde que não excedam 20 m² e 18 m², respectivamente;

- Rejuntamento tipo II - Argamassa à base de cimento Portland para rejuntamento de placas cerâmicas, para uso em ambientes internos e externos, desde que observadas as seguintes condições: todas as condições do tipo I; aplicação em ambientes externos, piso ou parede, de qualquer dimensão, ou sempre que se exijam as juntas de movimentação e no caso de ambientes internos ou externos com presença de água estancada (piscinas, espelhos d'água etc.).

Quanto aos requisitos mínimos que os tipos I e II devem atender seguem as recomendações da ABNT NBR 14992:2003 conforme o quadro 1.

Propriedade	Unidade	Idade do ensaio	Tipo I	Tipo II
Retenção de água	mm	10 min	≤ 75	≤ 65
Varição dimensional	mm/m	7 dias	$\leq [2]$	$\leq [2]$
Resistência à compressão	MPa	14 dias	≥ 8	≥ 10
Resistência à tração na flexão	Mpa	7 dias	≥ 2	≥ 3
Absorção de água por capilaridade aos 300 min.	g/cm ²	28 dias	$\geq 0,60$	$\geq 0,30$
Permeabilidade aos 240 min	cm ³	28 dias	≥ 2	≥ 1

Quadro 1. Requisitos mínimos. Fonte: Adaptada da ABNT NBR 14992:2003.

3 | SISTEMA DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Os sistemas de revestimentos cerâmicos são constituídos por diversas camadas desde o chapisco até a placa cerâmica e o preenchimento de suas juntas.

Para Max (2014), as diversas camadas que compõem o sistema impõem restrições e submetem ao surgimento de esforços internos que tendem a ser expressivos quanto mais rígidas as camadas e podem levar ao surgimento de fissuras, perda de aderência e outros problemas.

Santos (2017) comenta que no sistema de revestimento cerâmico o substrato é constituído pelo emboço. A Figura 1 ilustra o sistema de revestimento cerâmico e suas camadas.

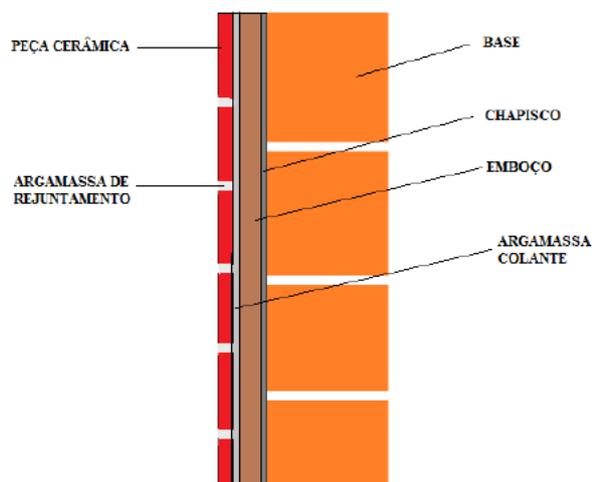


Figura 1 Camadas constituintes do sistema de revestimento cerâmico. Fonte: Adaptado de Santos (2017)

Podem ser aplicados tanto externamente quanto internamente as edificações e estão expostos aos agentes de degradação tais como: água, vento, gradientes de temperatura, sol, chuva, poluição.

Desta forma o autor sugere que devem ser avaliados o tipo de substrato (rigidez, resistência mecânica e resistência superficial), características e propriedades das placas cerâmicas (tamanho, cor e dilatação térmica, absorção de água, expansão por umidade (EPU), esmaltação; características e propriedades da argamassa colante (aderência e capacidade de absorver deformações) e as características e propriedades do rejunte (rigidez, aderência à lateral das placas, resistência mecânica), além da variação térmica a que estão sujeitos os sistemas de revestimentos (condições climáticas a curto e médio prazos, insolação das fachadas, temperatura à época do assentamento).

Silva (2014) ressalta que para que os sistemas de revestimentos apresentem desempenho aceitável quando submetidos à ação direta das intempéries, como a variação de temperatura, chuva dirigida, em conjunto com as diferentes propriedades físicas e mecânicas dos materiais componentes, faz-se necessário efetuar estudos comparativos do comportamento em uso frente às diversas variantes que condicionam as manifestações patológicas em edificações.

No caso de anomalias no rejuntamento entre as peças cerâmicas ocorre pela ausência ou deterioração do rejunte nas juntas entre as peças. O rejunte impede a penetração de água para as camadas internas dos revestimentos.

Ocorre que a ação das intempéries (sol, chuva) resulta na fissura dos rejuntes ou que também podem ser deteriorados por impactos, manutenção de janelas, corrosão metálica das esquadrias, levando ao surgimento de falhas que se caracterizam por aberturas por onde a água penetra, gerando infiltrações nas edificações (SILVA, 2014).

Veiga (1998), cita que numa argamassa, a resistência à tração (R_t) é muito inferior a resistência a compressão (R_c) e que a relação (R_t/R_c) é tanto maior quanto

mais dúctil for o material, uma vez que a variação entre a ruptura por tração e compressão se deve, principalmente, à fragilidade.

Santos (2017) ao avaliar em seus estudos causas de anomalias em revestimentos cerâmicos em fachadas verificou que as fissuras e as falhas de rejunte aparecem em maior frequência, se caracterizando como pontos de falhas na aderência e que permitem a penetração de água no meio, podendo ocasionar vários tipos de manchas e um adiantado estado de degradação, agravando a perda de aderência.

4 | METODOLOGIA

O programa experimental (figura 1) visa atingir os objetivos dessa pesquisa e divide-se, basicamente, em investigação das argamassas de rejuntamento comercializadas nas lojas de materiais de construção, ensaios de caracterização e exposição dos corpos de prova moldados à gradientes de temperatura, água, seguidos de verificações quanto ao surgimento de fissuras, manchamentos e fungos.

As cerâmicas a serem rejuntadas foram assentadas, utilizando argamassas colantes, aplicadas em placas cimentícias de dimensões 40x40 cm. Os painéis foram executados empregando argamassas colante ACI e ACIII e com variedades de quatro tipos de rejuntas industrializados (dois flexíveis do tipo II; um para porcelanatos, um acrílico pronto, um epóxi) e um produzido a partir de uma pasta de cimento e pigmento acrílico.

Os ensaios de molhagem e secagem destas argamassas seguiu a imersão em água dos painéis de placas cimentícias com o sistema de revestimentos cerâmico aderido por 72 horas seguido de 72 horas em estufa com temperatura de 50°C. Os ensaios foram realizados nas instalações do Laboratório de Resistência dos Materiais do Campus Porto Velho Calama.

4.1 Variáveis estudadas

Foram estabelecidas as seguintes variáveis principais:

- Materiais de rejuntamento: rejunte flexível em pó, rejuntas para porcelanatos em pó, rejunte acrílico e rejunte epóxi bi componente;
- Argamassas colantes: ACI e ACIII;
- Cerâmicas: 10x10 cm, 20x20 cm e 5x5 cm.

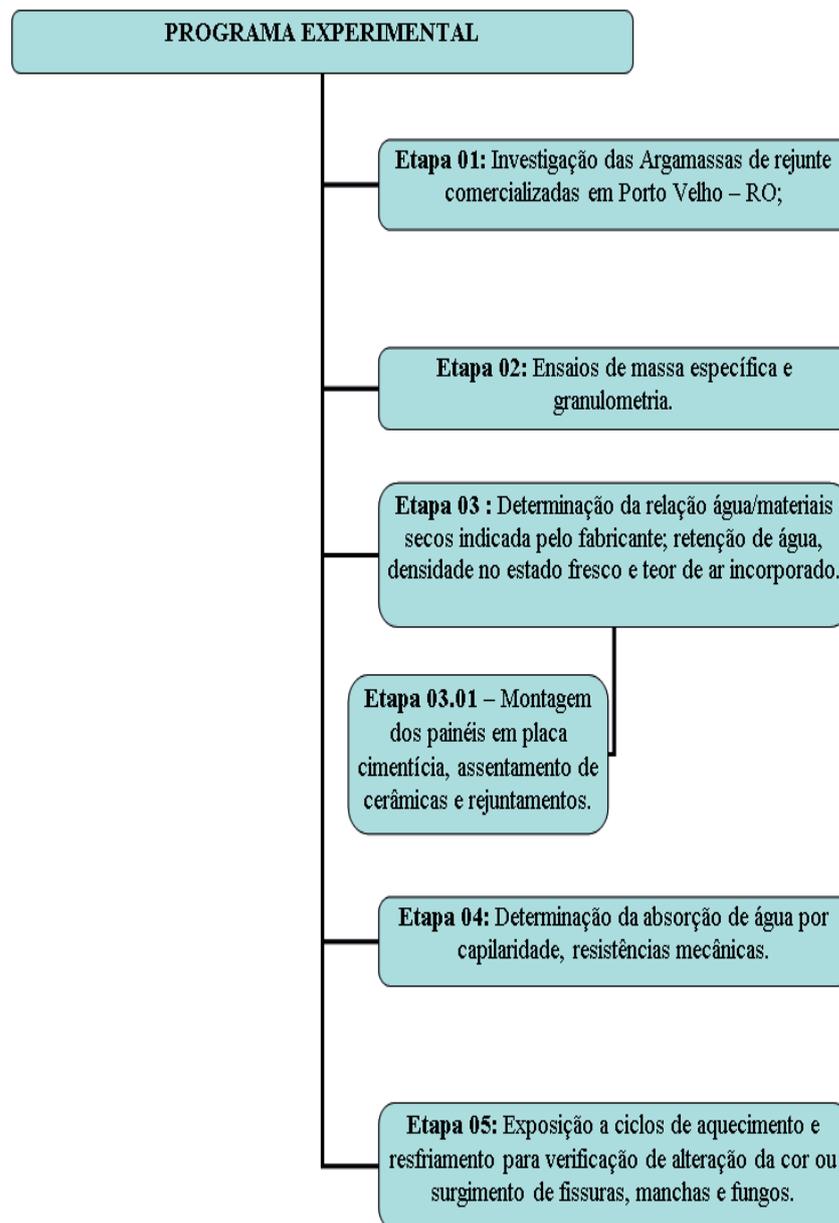


Figura 1. Fluxograma do Programa experimental. Fonte: Autores (2018).

4.2 Materiais

Os materiais utilizados foram:

- Placa Cimentícia - basicamente constituídas de cimento e agregados mine-rais leves. Foram utilizadas na espessura de 4 mm. A proposta inicial seria placas de 10 mm, contudo não se obteve êxito na aquisição de espessuras entre 6 e 10 mm. As placas cimentícias não necessitam de chapisco ou aplicação de emboço, assim representam uma menor variabilidade de re-sultados nos ensaios quanto comparadas aos sistemas de revestimentos argamassados;
- Cerâmicas – foram adquiridas nas dimensões 10x10 cm e 5x5 cm esmalta-das, com absorção de água menor que 6%, além de 20x20 cm com absor-ção de água entre $6 < \text{Abs.} \leq 10\%$;

- Argamassa colante - tipos ACI e ACIII sendo de dois distintos fabricantes. A caracterização desses materiais foram massa específica, granulometria, retenção de água, retração linear, absorção de água por capilaridade e resistências mecânicas;
- Argamassa de rejuntamento - rejunte comercial flexível em pó, rejunte para porcelanatos em pó, rejunte flexível pronto para o uso e rejunte epóxi bi componente. A caracterização desses materiais foram massa específica, granulometria, retenção de água, retração linear, absorção de água por capilaridade e resistências mecânicas.

4.3 Ensaio

Os ensaios realizados para as argamassas de rejuntas procederam de forma distinta do que solicita a ABNT NBR 14992:2003. A justificativa é parte de que a norma vigente necessita de revisão em virtude das novas tecnologias e matérias primas inovadoras que surgiram. Desta forma o quadro 2 mostra os métodos utilizados e as idades de execução dos ensaios.

Propriedade	Método de ensaios	Unidade	Idade do ensaio
Retenção de água	ABNT NBR 13277:1995	mm	28 dias
Varição dimensional	ABNT NBR 15261:2005- adaptado com uso de paquímetro	mm/m	7 dias
Resistência à compressão	ABNT NBR 13279:2005	MPa	28 dias
Resistência à tração na flexão	ABNT NBR 13279:2005	Mpa	28 dias
Absorção de água por capilaridade aos 120 min.	ABNT NBR 15259:2005	g/cm ²	28 dias

Quadro 2. Métodos e idades de realização dos ensaios.

Fonte: Autores (2018).

4.4 Ciclos de molhagem e secagem

Em cada painel foram realizados ciclos de molhagem e secagem. Cada ciclo teve a duração de 72 horas, sendo a temperatura máxima variando de 50°C em estufa. Posteriormente os painéis foram submetidos ao intemperismo natural e devem permanecer por um período de seis meses a um ano.

5 | RESULTADOS

Os resultados dos ensaios de absorção de água das placas cerâmicas foram:

- Cerâmicas 10x10 cm – 0,40%

- Cerâmica 5x5 cm – 0,60%
- Cerâmicas 20x20 cm – 6,8%

As argamassas colantes na forma de pó conforme o quadro 3.

Argamassas	Diâmetro máximo (mm)	Módulo de finura	Massa específica (g/cm ³)
AC I fab1	0,42	2,19	2,80
AC I fab2	1,18	2,90	2,84
AC III fab1	0,60	2,50	2,96
AC III fab2	1,18	3,00	2,71

Quadro 3. Resultados de caracterização das argamassas colantes - granulometria e massa específica.

No estado fresco os resultados das caracterizações das argamassas colantes estão listados no quadro 4.

Argamassas	Densidade	Ar incorporado	Relação água/ argamassa anidra	Retenção de água
AC I fab1	1,54	28,4	0,20	100%
AC I fab2	1,51	29,8	0,21	99,5%
AC III fab1	2,02	9,40	0,20	100%
AC III fab2	1,78	11,9	0,25	100%

Quadro 4. Resultados de caracterização das argamassas colantes – estado fresco.

No estado endurecido os resultados das caracterizações das argamassas colantes estão listados no quadro 5.

Argamassas	Resistência à tração na flexão	Resistência à compressão	Rt/Rc	Coefficiente de capilaridade	Retração
AC I fab1	4,0	4,7	0,85	1,27	-2,00
AC I fab2	5,6	9,2	0,61	0,87	-1,44
AC III fab1	4,4	8,2	0,54	0,60	-0,68
AC III fab2	5,6	17,6	0,32	0,53	-3,92

Quadro 5. Resultados de caracterização das argamassas colantes – estado endurecido.

As argamassas de rejunte na forma de pó tem seus valores mostrados no quadro 6.

Argamassas	Diâmetro máximo (mm)	Módulo de finura	Massa específica (g/cm³)
Rejuntamento flexível tipo II - fab 1	0,42	0,73	2,97
Rejunte tipo II - fab 2	0,60	1,27	2,97
Rejunte cimentício colorido, resinado, siliconado, antimoho e de acabamento superliso - VERDE	0,60	1,10	3,00

Quadro 6. Resultados de caracterização das argamassas de rejunte - granulometria e massa específica

No estado fresco os resultados das caracterizações das argamassas de rejunte estão listados no quadro 7.

Argamassas	Densidade	Ar incorporado	Relação água/ argamassa anidra	Retenção de água
Rejuntamento flexível tipo II - fab 1	2,00	8,7	0,22	99,7%
Rejunte tipo II - fab 2	1,97	5,3	0,28	99,0%
Rejunte cimentício colorido, resinado, siliconado, antimoho e de acabamento superliso - VERDE	1,82	13	0,27	99,4%
Pasta de cimento e resina acrílica pigmentada	1,79	7,2	0,41	93%

Quadro 7. Resultados de caracterização das argamassas de rejunte – estado fresco.

No estado endurecido os resultados das caracterizações das argamassas colantes estão listados no quadro 8.

Argamassas	Resistência à tração na flexão	Resistência à compressão	Rt/Rc	Coefficiente de capilaridade	Retração
Rejuntamento flexível tipo II - fab 1	7,1	18,0	0,4	0,80	-1,4
Rejunte tipo II - fab 2	7,2	13,6	0,5	0,20	-1,2
Rejunte cimentício colorido, resinado, siliconado, antimoho e de acabamento superliso - VERDE	7,6	20,5	0,4	1,30	-1,7
Pasta de cimento e resina acrílica pigmentada	4	37,1	0,1	1,97	-1,0

Quadro 8. Resultados das caracterizações das argamassas de rejunte.

Quanto aos ciclos de molhagem e secagem os painéis que utilizaram a cerâmica 20x20 cm, por representarem maior absorção de água, apresentaram descolamentos quando empregaram as argamassas colantes ACI. Já o rejunte para porcelanato verde, na desforma dos corpos de prova prismáticos apresentaram lixiviação (representadas por manchas brancas) e descoloração (alteração na tonalidade).

O rejunte acrílico pronto para o uso não obteve moldagem adequada para os ensaios no estado endurecido, o mesmo apresentou deformação exagerada após as desformas para caracterizações mecânicas, capilaridade e retração. O que ocorreu foi que os corpos de prova secaram na superfície e internamente permaneciam úmidos.

O rejunte epóxi bi componente, assim como o rejunte acrílico somente puderam ser aplicados nos painéis, o que demonstrou que devem ser aplicados em juntas finas até 1,5 mm e menor profundidade.

6 | CONCLUSÕES

Os resultados mostraram quanto a massa específica valores variando de 2,71 a 3,00 g/cm³, granulometria máxima de 1,18 mm; O percentual de material acumulado na peneira 75µm de 56 a 91%.

O teor de água/materiais secos máxima foi de 0,28 no caso dos produtos industrializados, assim a pasta de cimento apresentou o valor diferenciado de 0,41, por não utilizar aditivos.

Os resultados para a caracterização da retenção de água foram praticamente de 100% para os produtos industrializados, sendo a pasta de cimento de 93% representando o menor valor.

As resistências mecânicas foram adequadas conforme os valores das normas vigentes da ABNT.

Os ensaios de ciclo de molhagem e secagem destas argamassas seguiu a imersão dos painéis de placas cimentícias com o sistema de revestimentos cerâmico aderido por 72 horas seguido de 72 horas em estufa com temperatura de 50°C. A alteração de cor ocorreu para o rejunte superfino para porcelanato quando exposto aos ciclos de molhagem e secagem.

Os ensaios de capilaridade mostraram argamassas de rejuntas e colantes inferiores a 1,30 g/dm².min^{1/2}. Já para pasta de cimento 1,97 g/dm².min^{1/2}.

7 | AUTORIZAÇÕES/RECONHECIMENTO

A publicação do artigo intitulado Argamassas de rejunte expostas aos ciclos de molhagem e secagem foi autorizada pelos autores. Os agradecimentos seguem ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia pelo incentivo a pesquisa e publicação.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15575-1**: Edificações habitacionais – Desempenho. Parte 1: Requisitos gerais. Rio de Janeiro, 2013.

_____. **NBR 14992**: A.R Argamassa à base de cimento Portland para rejuntamento de placas cerâmicas – Requisitos e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR 13755**: Revestimentos de paredes externas e fachadas com placas cerâmicas e com utilização de argamassa colante. Rio de Janeiro, 1996.

FERREIRA, G.C.S, GONÇALVES, R.; CAMPANHOLI, A. R. **Caracterização mecânica de argamassas de rejunte a partir do ensaio de ultrassom**. X SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS Fortaleza, 7 a 9 de maio de 2013 - ISSN 2238-0191

LOPES, C.V. **Efeitos do intemperismo em argamassas de rejuntamento**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. Rio Grande do Sul. 2015.

OLIVEIRA, M.J.D. **Avaliação do tempo de consolidação de argamassas colantes através de métodos reológicos**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria. Rio Grande do Sul. 2015.

ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DO CONCRETO DE ALTO DESEMPENHO (CAD) QUANDO SUBMETIDO A TEMPERATURAS ELEVADAS

Klayne Kattiley dos Santos Silva

Universidade Católica de Pernambuco

Recife – Pernambuco

Amâncio da Cruz Filgueira Filho

Instituto Federal de Educação, Ciência, e

Tecnologia do Sertão Pernambucano

Salgueiro – Pernambuco

Emerson Fernandes da Silva Alves

Universidade Católica de Pernambuco

Recife – Pernambuco

Fernando Artur Nogueira Silva

Universidade Católica de Pernambuco

Recife – Pernambuco

RESUMO: O estudo do comportamento de estruturas de concreto armado em situações de incêndio tem ganhado uma maior importância nos últimos anos principalmente após a ocorrência de recentes catástrofes, que ocasionaram severas perdas para sociedade tanto do ponto de vista humano quanto econômico. Isso gerou a necessidade de atualização de normas, e que houvesse uma maior atenção para esse problema em toda a cadeia da construção civil. Outro fator que contribuiu para importância dada a este assunto foi a crescente utilização de concretos de alto desempenho (CAD). O efeito de “spalling” é severo nestes tipos de concreto devido possuir uma baixa porosidade, o que dificulta o transporte do vapor gerado

pela matriz durante o aquecimento gerando um aumento de tensões nestas regiões, tendo-se uma tendência do deslocamento ser instantâneo. Assim existe a necessidade de se buscar métodos alternativos para analisar o comportamento da estrutura quando submetida a incêndio. Este trabalho tem por objetivo simular o comportamento de peças de concreto de alto desempenho quando submetido a altas temperaturas, através de meios experimentais por ensaios não destrutivos (END) e análise numérica por modelagem computacional. Para os ensaios foram confeccionados corpos de prova de concreto e submetidos estes em elevadas temperaturas, à posteriori realizados ensaios de resistência à compressão e de velocidade de propagação de onda, comparando os resultados com concretos em temperatura ambiente. Na análise numérica, foi realizada modelagem utilizando método dos elementos finitos (MEF) para observar o fluxo de potencial energético que ocorre no concreto de alto desempenho perante altas temperaturas.

PALAVRAS-CHAVE: incêndio, CAD, spalling, END, MEF.

ABSTRACT: The study of the behavior of reinforced concrete structures in fire situations has become more important in recent years, especially after recent catastrophes, which have caused severe losses to society both from

a human and economic point of view. This generated the need to update standards, and that there was more attention to this problem throughout the construction chain. Another factor that contributed to the importance given to this subject was the increasing use of high performance concrete (HPC). The spalling effect is severe in these types of concrete because it has a low porosity, which makes it difficult to transport the steam generated by the matrix during the heating, generating an increase of tensions in these regions, with a tendency of the displacement to be instantaneous. Thus, there is a need to find alternative methods to analyze the behavior of the structure when subjected to fire. This work aims to simulate the behavior of high performance concrete parts when submitted to high temperatures, through experimental means by nondestructive testing (NDT) and numerical analysis by computational modeling. For the tests, concrete test specimens were prepared and submitted to high temperatures, after which tests of compressive strength and wave propagation velocity were carried out, comparing the results with concretes at room temperature. In the numerical analysis, modeling was performed using finite element method (FEM) to observe the flow of energy potential that occurs in high performance concrete at high temperatures.

KEYWORDS: fire, HPC, spalling, NDT, MEF.

1 | INTRODUÇÃO

O crescente avanço tecnológico das últimas décadas propiciou o surgimento de ferramentas capazes de promover a otimização de processos e análises nas mais diversas áreas de conhecimento. Na engenharia, em especial no âmbito estrutural, essas ferramentas tornaram mais simples a análise de estruturas como um todo, podendo produzir diretrizes que vão desde como um material se comporta frente à determinada situação até o grau de comprometimento da estrutura em análise, tornando os resultados experimentais ainda mais precisos ou até mesmo fazendo com que eles não sejam necessários.

Com o avanço da ciência, viu-se a necessidade de incorporar novas tecnologias ao estudo de estruturas de concreto para obter resultados capazes de simular os efeitos numa estrutura real. Com a utilização de ensaios por métodos não destrutivos, e softwares de aproximação numérica com aplicação do método dos elementos finitos (MEF), faz-se cada vez menos necessária a extração de corpos de prova da estrutura para análise de determinados efeitos no concreto.

Uma das situações responsáveis pelo comprometimento de uma estrutura é a exposição ao fogo (elevadas temperaturas). A variação térmica é responsável por alterar as propriedades de resistência e deformação dos elementos estruturais de concreto. O conhecimento acerca da ação de elevadas temperaturas nestes elementos estruturais se constitui de relevante importância e vem ganhando cada vez mais atenção do meio acadêmico e da pesquisa aplicada.

O concreto pode ser sujeito acidentalmente a altas temperaturas ou estas podem

fazer parte de suas condições normais de trabalho quando este é para servir a estruturas especiais. As características dos constituintes do concreto como teor de umidade e as condições para melhorar a sua resistência, podem precipitar a desagregação do concreto submetido a altas temperaturas.

Neste particular, as simulações numéricas têm um importante papel a desempenhar porque podem produzir uma importante gama de informação de qualidade para se entender a resposta estrutural de elementos de concreto submetidos a elevadas temperaturas.

O presente relatório apresenta os resultados de resistência à compressão e de velocidade de onda em corpos de prova de concreto de alto desempenho submetidos à ação de altas temperaturas obtidos por ensaios em laboratório. Também foi analisado o comportamento da distribuição de potencial energético que ocorre em um concreto de alto desempenho sob condições de elevadas temperaturas através de modelagem de corpo de prova via elementos finitos.

2 | CONCRETO SUBMETIDO A ELEVADAS TEMPERATURAS

O concreto possui características mecânicas muito específicas (resistência mecânica, trabalhabilidade, difusão de sua tecnologia) que viabilizam sua utilização e fazem com que seja o principal material de construção utilizado no Brasil. Um dos fatores que justificam essa ampla utilização é a sua durabilidade quando submetido a variadas condições incluindo-se nesta categoria as situações de incêndio.

Porém propriedades importantes do material podem ser comprometidas quando o concreto é submetido de alguma forma à elevadas temperaturas. Embora este material apresente uma boa resistência ao fogo, suas propriedades podem ser alteradas dependendo de alguns fatores, tais como temperatura máxima a que a estrutura foi exposta, tempo de exposição, velocidade de resfriamento e etc.

A elevação gradual da temperatura causa efeitos distintos no concreto, que pode ir de uma simples alteração da coloração, devido à calcinação superficial, até a perda de resistência mecânica, esfarelamento superficial ou a própria desintegração da estrutura. Na tabela 1 apresentada por Carvalho (2001) expõe os efeitos e causas sofridos em cada faixa de temperatura.

Característica	Efeito	Causa
Dureza superficial	Fissuração, fragmentação, fragilização	Desidratação a 100°C, remove a água livre; a desidratação se completa em 540°C; $Ca(OH)_2 \Rightarrow CaO$ em 450 a 500°C A pasta primeiro expande, depois retrai.
Fissuração	Fissuração superficial a 290°C; Fissuração profunda a 540°C	Perpendicular à face, e interna; pode assemelhar-se a fissuras de retração
Mudança de cor (sem lascamento)	Cor normal até 230°C Avermelhada de 290 a 590°C Vermelho/cinza de 590 a 900°C Cinza/camurça acima de 900°C O calcário se torna branco	Rochas sedimentares e metamórficas podem incorporar calor de forma estável em temperaturas baixas, tomam-se instáveis em maiores temperaturas e mostram permanente mudança de cor sob aquecimento.
Comportamento do agregado	Lascamento explosivo para concretos com alto teor de agregados silicosos próximos à superfície, acima de 573°C	Agregados diferem em difusibilidade, condutividade, coeficiente de dilatação; a transmissão de calor decresce para concretos feitos com agregados altamente silicosos, areia basáltica, calcário, agregados leves. Baixo quartzo inverte para alto quartzo em 573°C com expansão de 0,85% do volume.
Lascamento	Ocorre paralelamente à superfície livre seguido por quebra em lascas finas nos cantos e quinas (assemelha-se à esfoliação)	Redução da resistência

Tabela 1: Efeitos e causas ocorridos no concreto quando submetido a elevadas temperaturas.

Fonte: Carvalho, 2001.

O elemento estrutural tem uma perda considerável de rigidez com o aumento da temperatura, visto que seu módulo de elasticidade como sua resistência característica sofrem reduções extremamente danosas a estabilidade de uma estrutura. Na figura 1 é demonstrado o comportamento da resistência à compressão e do módulo de elasticidade em concreto submetido a elevadas temperaturas, sendo expresso em percentagem.

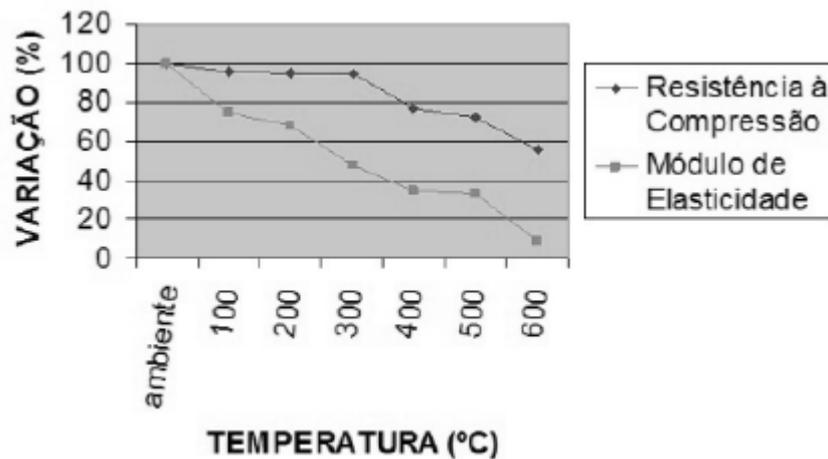


Figura 1: Perda da resistência à compressão e módulo de elasticidade do concreto com o aumento da temperatura.

Fonte: Morales, Campos E Faganello, 2011.

Segundo Rocha (2018) *apud*. Costa (2011), a boa resistência do concreto, quando submetido a temperaturas mais altas, é devida às características térmicas dos materiais que o compõe, como incombustibilidade, baixo coeficiente de dilatação e condutividade térmica. O autor ainda cita que características da pasta de concreto, como teor de umidade e as condições para melhorar a resistência, podem acelerar a desagregação do concreto submetido a elevadas temperaturas, condições estas que estão ligadas à concretos com baixa porosidade e alta resistência à exemplo do concreto de alto desempenho (CAD).

3 | EFEITOS DA AÇÃO TÉRMICA EM CONCRETOS DE ALTO DESEMPENHO

A propagação do calor no concreto dá-se, principalmente, por condução devido à temperatura fria no interior do concreto e quente na superfície, pela difusibilidade e pelo calor específico. Além disso, o concreto não é um bom condutor de calor, por isso o processo de propagação do calor no interior do concreto é lento quando comparado ao aço, por exemplo, formando um intenso gradiente térmico no seu interior e provocando modificações em suas propriedades (BRITTEZ, 2011)

O concreto, por ser um material heterogêneo, possui certa quantidade de água em seu interior, quando submetido a altas temperaturas, como no caso de incêndio, a água passa para o estado gasoso dentro da estrutura de concreto, resultando em acréscimo de pressão no concreto, provocado pela tentativa de fuga dos gases aquecidos. Pressões estas que segundo Mehta E Monteiro (2014) são decorrentes da permeabilidade do concreto, do tamanho do elemento e da taxa de aumento da temperatura.

Os concretos de alto desempenho, ou seja, que possuem alta resistência apresentam uma matriz bastante compacta e de porosidade reduzida, o que conduz ao desenvolvimento de pressões internas elevadas (“bolsas de pressão”) quando

este é submetido a altas temperaturas, ocasionando assim um fenômeno chamado “spalling” que configura um descolamento explosivo de placas de concreto justamente devido a esse aumento de pressão.

Neville (2016) indica que são maiores os riscos do “spalling” em concretos com baixa permeabilidade com o aumento na velocidade de elevação da temperatura e da umidade excessiva, sendo este último o fator mais relevante na determinação do comportamento estrutural em temperaturas elevadas.

Além de “spalling”, que nesse tipo de concreto é explosivo (mais intenso do que em um concreto de menor resistência), outro efeito nocivo ao concreto é o “sloughing”, que pela baixa condutividade térmica do concreto, criam-se no seu interior “camadas” com temperaturas diferenciadas, principalmente em relação à camada superficial, em contato direto com o fogo. Quando isto se torna intenso e a duração do fogo dura algumas horas pode provocar o desprendimento de camadas superficiais sem estilhaçamentos de grande magnitude nos primeiros momentos de um incêndio.

Com o lascamento explosivo da superfície livre do concreto, em geral a estrutura perde cerca de 75% de sua resistência original (quando em temperatura ambiente) se exposta à 600°C durante um longo período de tempo. Essa queda considerável se deve à completa decomposição dos hidratos de cimento. Saint e Turan apontam que a 900°C o concreto perde praticamente todas as suas propriedades mecânicas, deixando a estrutura totalmente comprometida (SILVA et al, 2018)

4 | METODOLOGIA

Foi analisado o efeito do concreto sob altas temperaturas por duas metodologias distintas, a primeira por ensaios não destrutivos em laboratório e a segunda por interpretação de do fluxo do potencial energético via software de análise por método dos elementos finitos.

4.1 Ensaios não destrutivos

Foi examinado o efeito de temperaturas elevadas nas propriedades mecânicas e elásticas do concreto estrutural confeccionando corpos de prova de concreto e submetendo eles a temperaturas elevadas de 500°C, 750°C e 900°C em autoclave. Foram realizados ensaios de resistência à compressão e velocidade de propagação de onda para os corpos de prova afetados pela ação de temperaturas elevadas e comparados estes com corpos de prova de concreto íntegros. Também foram realizados ensaios de ultrassom nos corpos de prova submetidos a elevadas temperaturas.

4.1.1 Materiais e métodos

Para a realização da pesquisa foram confeccionados doze corpos de prova

cilíndricos de 10 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento. O traço utilizado na confecção deste concreto está descrito abaixo na tabela 2. Os valores correspondem a unidades de Kg.

Cimento	Silica ativa	Ag. Miúdo	Ag. Graúdo	Água	Aditivo superplastificante
1	0,085	1,94	2,58	0,33	0,012

Tabela 2- Traço em massa, utilizado para a confecção dos corpos de prova de concreto.

Fonte: A autoria própria.

O traço utilizado foi para a confecção de um concreto com resistência à compressão estimada de 65 MPa, aspecto que justifica a utilização da sílica ativa e do superplastificante. O primeiro é responsável por deixar o concreto mais denso, sem muitos poros, e o segundo por garantir uma boa trabalhabilidade no estado fresco. A utilização do superplastificante se mostrou necessária porque a relação água/cimento é muito baixa.

O abatimento foi determinado através do teste utilizando tronco de cone, segundo a ABNT NBR 15823-2:2010. A partir desse traço foi obtido um abatimento de 95 mm.

Os corpos de prova foram separados aleatoriamente e identificados de acordo com a temperatura à qual seriam submetidos (Figura 3), conforme indicado na Tabela 3 a seguir.

Corpo de prova	Temperatura (°C)
A	500
B	750
C	900
D	20

Tabela 3 – Identificação dos corpos de prova em função da temperatura de exposição.

Fonte: A autoria própria.



Figura 3 - Classificação dos corpos de prova em função da temperatura de exposição.

Fonte: A autoria própria.

4.1.2 Ensaios de ultrassom e resistência a compressão

Um dos métodos utilizados para inspeção das peças de concreto foi o ensaio não destrutivo (END) por ultrassom, segundo a ABNT NBR 8802:2013. O ensaio por ultrassom tem como objetivo determinar a integridade do material (concreto) na estrutura. O instrumento é viável para a inspeção em concreto e pode ser utilizado para a localização de vazios, falhas ou defeitos no interior da peça analisada. O aparelho fornece o tempo que a onda leva para percorrer a peça, o que possibilita a obtenção das suas velocidades de propagação, conforme figura 4.



Figura 4 – Utilização dos transdutores no ensaio de ultrassom.

Fonte: Autoria própria.

Os corpos de prova confeccionados foram submetidos às temperaturas de 500°C, 750°C e 900°C numa mufla. Após o atingimento da temperatura desejada, os corpos de prova foram mantidos por mais uma hora para que a temperatura fosse homogeneizada no interior da peça. O tempo médio para o alcance de cada temperatura estudada foi de cerca de 1 hora e 20 minutos. O resfriamento dos corpos de prova após o processo de homogeneização de temperatura foi realizado de maneira lenta tendo levado cerca de 3 a 4 horas, dentro da própria mufla.

Após o resfriamento dos corpos de prova foram realizadas leituras do tempo de ondas ultrassônicas longitudinais. Depois de coletados os dados todos os corpos de prova (A, B e C que foram submetidos a temperaturas elevadas, e D que permaneceram em temperatura ambiente) foram submetidos ao ensaio de resistência à compressão, conforme a ABNT NBR 5739:2007. A figura 5 ilustra o ensaio de compressão realizado e a forma típica de ruptura observada.



Figura 5 – Ensaio de compressão de corpos de prova.

Fonte: Autoria própria.

4.2 Modelagem de corpo de prova utilizando-se de software

Foi feito uma análise computacional do efeito de temperaturas elevadas no concreto utilizando-se do software de análise por elementos finitos ANSYS. O primeiro passo para formular uma análise no software é definir a geometria do elemento a ser modelado, nesse caso foi utilizada uma geometria que representa um corpo de prova cilíndrico de 10x20 (em cm).

Para análise do efeito da temperatura no concreto, nesse trabalho foira utilizados dois tipos de análise térmica, um estado estacionário e um estado transitório. Para ambos os estados a temperatura a que o corpo de prova foi submetido foi a de 1000°C, a partir da qual, segundo a literatura, o concreto perde quase que por completo as suas propriedades mecânicas. Vale salientar que o que foi observado neste trabalho é como se comportou o fluxo de potencial energético que acontece num corpo de prova de concreto armado, utiliaando a visualização gráfica do software.

4.2.1 Estado estacionário

A análise térmica em estado estacionário para determina temperaturas, gradientes térmicos, taxas de fluxo de calor e fluxos de calor em um objeto que são causados por cargas térmicas que não variam ao longo do tempo. Foi definido a temperatura de 1000° C para o corpo de prova todo. Nesse tipo de análise não há variação de temperatura, como mostra a figura 6.

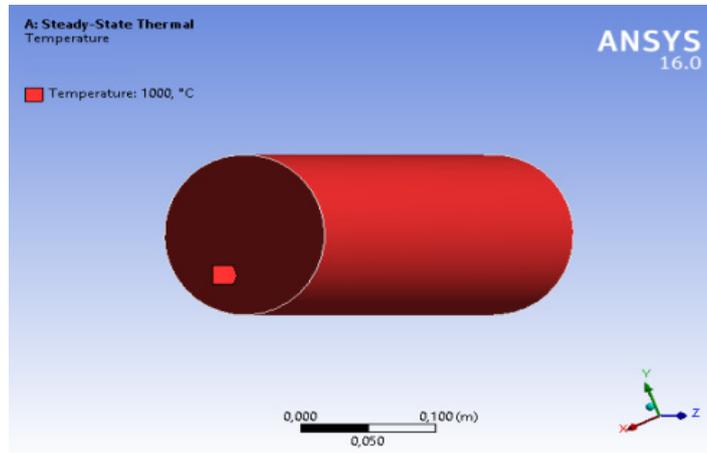


Figura 6 – Temperatura aplicada ao corpo-de-prova.

Fonte: A autoria Própria.

4.2.2 Estado transitório

A análise térmica transitória determina as temperaturas e outras quantidades térmicas que variam ao longo do tempo. A temperatura para esse estado também foi 1000°C, porém, como se trata do estado transitório, a temperatura inicial 22°C, considerada como temperatura ambiente.

O tempo de transição utilizado foi de uma hora (3600 segundos). A análise térmica transitória segue basicamente os mesmos procedimentos que uma análise térmica em estado estacionário. A principal diferença é que a maioria das cargas aplicadas em uma análise transitória são funções do tempo, conforme demonstrado na figura 7.

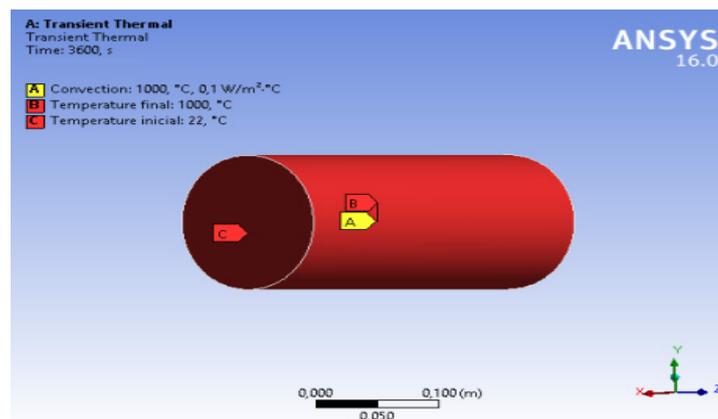


Figura 7 – Temperaturas inicial e final para o estado transitório aplicadas na peça.

Fonte: A autoria Própria.

5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Assim como no tópico 4, serão expostos os resultados e suas respectivas discussões dividindo este tópico em duas etapas, a análise experimental e a análise

computacional.

5.1 Análise experimental

A Tabela 4 a seguir mostra os resultados das leituras de ondas ultrassônicas realizadas bem como da resistência à compressão obtida para cada temperatura estudada.

Corpo de prova	Diâmetro	Comprimento de onda (m)	Tempo de onda (s)	Velocidade (m/s)	Temperatura (°C)	Resistência (MPa)
A	0,102	0,187	0,000094	1996,453	500	37,66
B	0,101	0,195	-	-	750	8,67
C	0,101	0,199	-	-	900	4,72
D	0,1	0,193	0,000039	4948,717	20	62,67

Tabela 4 – Resultados obtidos.

Fonte: Autoria Própria.

Os valores da tabela acima correspondem a uma média dos valores encontrados para cada classe (A, B, C e D). A figura 8 a seguir mostra o decréscimo da resistência em relação às temperaturas a que às peças foram submetidas.

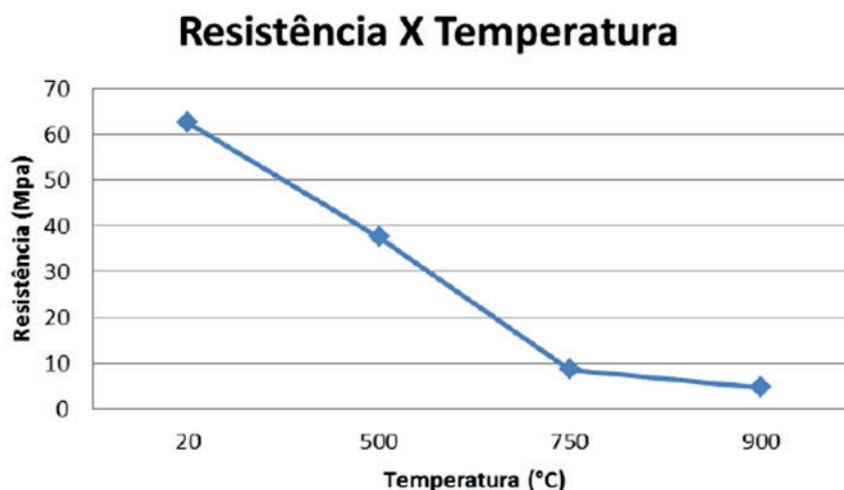


Figura 8 - Relação entre resistência e temperatura

Fonte: Autoria Própria.

Na figura 8 é possível observar que a temperatura influencia diretamente na resistência, à compressão principalmente, e que quanto maior for a temperatura a que a estrutura é submetida menor sua resistência. Na maior temperatura estudada (900°C) o concreto já não possui uma resistência significativa, pelo contrário, suas propriedades resistivas ficam completamente comprometidas, coerente com o comportamento indicado na literatura.

Observando os valores temos que os corpos de prova que foram submetidos a

elevadas temperaturas A, B, e C obtiveram resistências à compressão respectivamente de 60,1 %, 13,8% e 7,5 % correspondente ao valor da resistência a compressão do corpo de prova D que foi mantido em temperatura ambiente.

O corpo de prova A obteve resistência a compressão com valor em percentagem menor que o presente na literatura (75%), que está explicitada neste trabalho na figura 1 (Morales, Campos E Faganello, 2011). Isso pode ser devido ao concreto analisado neste trabalho ser um concreto de alta resistência, o qual os efeitos das elevadas temperaturas são mais danosas.

Foi observado que as peças mantidas à temperatura ambiente (cerca de 20°C) apresentaram velocidades entre 4000 e 5000 m/s (o que caracteriza um concreto bom). Já as peças que foram submetidas a temperaturas elevadas apresentaram um decréscimo bastante significativo, o que pode ser relacionado ao comprometimento das suas propriedades mecânicas. Pode-se notar na tabela 4 que os tempos de onda, conseqüentemente as velocidades, não puderam ser medidos para as classes B e C, porque a essas temperaturas o grau de fissuração da peça é muito alto, o que impossibilita uma leitura precisa, pois como existem muitas fendas e fissuras a onda tem dificuldades de passar do transdutor emissor para o receptor.

5.2 Análise computacional

O programa apresentou a distribuição do fluxo de calor de maneira direcional (para o estado estacionário), conforme foi solicitado no processo da modelagem. Os resultados foram fornecidos em W/m^2 (watt por metro quadrado) – Potência energética recebida por unidade de área, conforme demonstrado na figura 9.

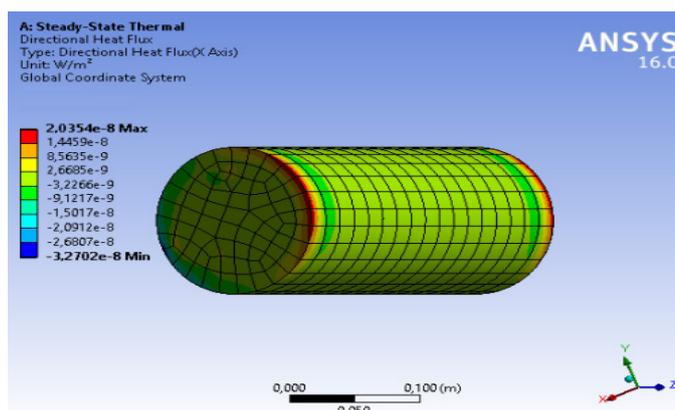


Figura 9: Fluxo direcional de calor no estado estacionário. Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria Própria

Também foi obtida a distribuição total de calor no estado transitório, que leva em consideração a variação térmica, bem como a variação de tempo, conforme demonstrado na figura 10. Os resultados para o potencial energético de transmissão de calor ou variação térmica, também foram fornecidos em W/m^2 .

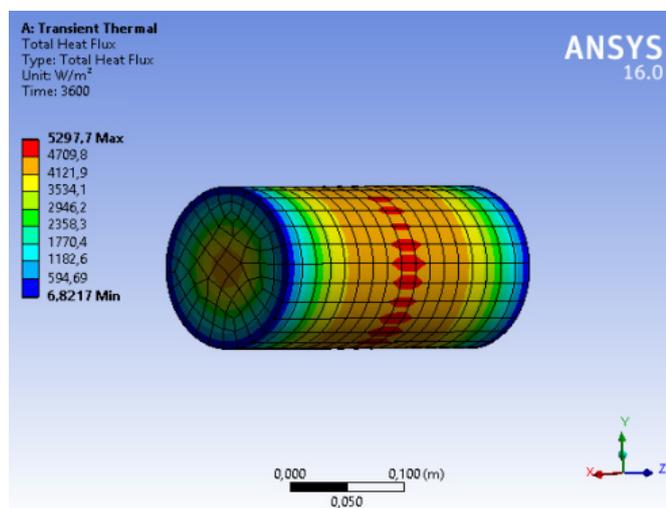


Figura 10: Fluxo total de calor no estado transitório. Fonte: Autoria própria
Fonte: Autoria Própria

A maneira que se distribui o potencial energético observado nas figuras acima é nitidamente diferente, isso se deve a maneira a qual elas foram analisadas. Na figura 9, na qual foi quando foi analisado o fluxo de calor para o estado estacionário, pode-se ver poucas variações ao longo do corpo de prova, pois por não considerar o tempo em que está se distribuindo o calor no corpo, o mesmo possui poucas variações entre a superfície e a sua parte interna. Salvo regiões de mudanças de direções de suas faces, as quais são regiões de concentração de tensões.

Na análise transitória presente na figura 10, pode-se observar uma maior variação do potencial energético de transmissão de calor, com regiões com comportamentos distintos para esta propriedade. Analisando a face circular do corpo de prova, observa-se que existe maiores valores de potencial energético, os mesmos que tendem a crescer mais ainda quando observados na metade da altura do cilindro. Isso se deve ao comportamento do material quando submetido a elevadas temperaturas, pois a água presente no concreto passa para o estado gasoso, resultando em acréscimo de pressão no corpo de prova, provocado pela tentativa de fuga dos gases aquecidos. Isso se torna mais atenuante no concreto de alto desempenho, o qual foi analisado neste trabalho, pois possui menor porosidade e tende as tensões internas serem ainda maiores.

6 | CONCLUSÕES

Os dois métodos utilizados no estudo de deterioração do concreto quando submetido à elevadas temperaturas, fornecem diretrizes do grau de comprometimento do elemento coerentes com as informações fornecidas pela literatura.

Os ensaios não destrutivos por ultrassom forneceram diretrizes no que diz respeito ao nível de fissuração do concreto frente à diferentes temperaturas, que apresentou

uma proporção direta à queda da resistência nos corpos de prova estudados. Esta análise foi impossibilitada nos corpos de prova B e C devido ao alto nível de fissuração que eles apresentavam, estes que foram submetidos a temperaturas de 750 °C e 900°C respectivamente.

Vale salientar também que o corpo de prova A (submetido a 500°C) obteve cerca de 60% da resistência a compressão do corpo de prova D (em temperatura ambiente de 20°C), que é uma perda significativa, ainda maior que os 75% dispostos na bibliografia, isso se deve à quão nocivo é este dano numa estrutura de concreto de alto desempenho.

O método por elementos finitos, utilizado por meio de um programa computacional empregado neste estudo, se mostrou eficaz por fornecer uma visualização em 3D de como a temperatura se distribui na peça de concreto de acordo com a análise térmica aplicada, seja estacionária ou transitória.

Na análise térmica estacionária não se obteve variações bruscas da variação térmica, pois nela não existe variação ao longo do tempo e a aplicação do efeito da temperatura ocorre como se aplicada de uma só vez, tornando uma análise mais simplificada.

A análise térmica transitória se mostrou mais eficaz no problema, pois pode-se observar variações térmicas ao longo do corpo de prova estudado, no qual as tensões tendem a serem maiores nas regiões centrais devido ao efeito dos gases internos estarem numa tentativa de fuga. Esta análise se mostrou mais próxima do comportamento real para concretos de alto desempenho, pois se comportou como ocorre do fenômeno do “spalling”, no qual as pressões internas tendem a gerar um deslocamento explosivo no elemento de concreto devido a baixa porosidade do material.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5738: **Concreto – Procedimentos para moldagem e cura de corpos de prova**. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5739: **Concreto – Ensaio de compressão dos corpos-de-prova cilíndricos**. Rio de Janeiro, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8802: **Concreto Endurecido - Determinação da Velocidade de Propagação de Onda Ultrassônica**. Rio de Janeiro, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15823-2: **Concreto auto-adensável: Determinação do espalhamento, do tempo de escoamento e do índice de estabilidade visual – Método do cone de Abrams**. Rio de Janeiro, 2010.

BRITEZ, C. A. **Avaliação de pilares de concreto armado colorido de alta resistência, submetidos a elevadas temperaturas**. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

CARVALHO, E. F. T. **Contribuição ao estudo da resistência residual do concreto submetido ao**

tratamento térmico padrão para situações de incêndio. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Civil da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2001.

COSTA, P. R. S. **Manifestações patológicas nas estruturas de concreto sujeitas a altas temperaturas.** Monografia. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

SILVA, K. K. S.; SILVA, F.A.N.; FILGUEIRA FILHO, A. C.; ALVES, E. F. S. **COMPORTAMENTO DO CONCRETO DE ALTO DESEMPENHO SUBMETIDO À TEMPERATURA ELEVADAS UTILIZANDO DE ENSAIOS NÃO DESTRUTIVOS E MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS.** In: 6ª CONFERÊNCIA SOBRE PATOLOGIA E REABILITAÇÃO DE EDIFÍCIOS, 2018, Rio de Janeiro. Anais 6º PATORREB, 2018.

MEHTA, P.K. **Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais.** São Paulo, IBRACON, 2014.

MOAVENI, S. **Finite element analysis. Theory and application with ANSYS.** New Jersey: Prentice hall, 1999.

MORALES, G.; CAMPOS. A.; FAGARELLO, A. M. P. **Ação do fogo sobre os componentes do concreto.** In: SEMINA: CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS, Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 32, n. 1, p. 47-55, Londrina, 2011.

NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto.** 5. Ed. São Paulo: Bookman, 2016, 912 p.

ROCHA, R. A. **Efeito da alta temperatura em concretos: uma revisão da literatura.** in: INTERSCIENTIA, vol. 6, nº1, 2018.

COMPORTAMENTO DO CONCRETO EM RELAÇÃO AO ATAQUE QUÍMICO POR SULFATOS

Amanda Gabriela Dias Maranhão

Universidade Católica de Pernambuco, Curso de Engenharia Civil
Recife – Pernambuco

Fuad Carlos Zarzar Júnior

Universidade Católica de Pernambuco, Curso de Engenharia Civil
Recife – Pernambuco

Romilde Almeida de Oliveira

Universidade Católica de Pernambuco, Curso de Engenharia Civil
Recife – Pernambuco

RESUMO: No campo das patologias, o ataque por sulfatos às estruturas cimentícias se torna visível devido a sua elevada agressividade. Como principal meio de degradação, tem-se a água, pois esta facilita as reações e o ingresso dos íons: sulfato de magnésio e sódio, para o interior das estruturas, o que favorece o processo de formação da gipsita, etringita, e a taumasita. A etringita secundária é considerada uma reação deletéria, pois pode provocar expansão da peça, e a taumasita a descalcificação do C-S-H. Como na natureza este fenômeno ocorre de forma lenta, este estudo visa apresentar a ação dos sulfatos de sódio e magnésio através de ensaio acelerado, utilizando corpos de prova prismáticos submersos em soluções ricas desses íons. Desta forma, pode-se

comparar os ataques, verificando assim, se o cimento comumente utilizado no nordeste do Brasil (CPII-Z-32), pode ser uma alternativa confiável, resistente a esses agentes. Quando expostas às soluções, as amostras mostram comportamentos distintos. Neste trabalho, visualmente, as amostras contendo sulfato de sódio apresentaram um maior grau de degradação superficial desde os primeiros dias. Porém, segundo a NBR 13583/14, quanto à vulnerabilidade, somente as amostras contendo o sulfato de magnésio excederam o limite de expansão linear, em concomitância com a literatura. Em locais considerados mais agressivos, devem ser realizados estudos do solo anteriormente à construção, assim como, a utilização de cimentos resistentes a sulfatos ou com adições pozolânicas e baixo teor de C_3A .

PALAVRAS-CHAVE: Ataque por sulfatos, Patologia, Vida útil.

ABSTRACT: In the field of pathologies, the attack by sulphates on the cementitious structures becomes evident due to their high aggressiveness. The water is the main means of degradation, because it facilitates the reactions and the ingress of the magnesium sulphate and sodium ions, into the interior of the structures, which favors the formation process of gypsite, ettringite, and taumasite. The secondary ettringite is considered a deleterious reaction,

since it can cause expansion of the structure, and the taumasite may decalcify the C-S-H. As in nature this phenomenon occurs slowly, this study aims to present the action of sodium and magnesium sulfate through accelerated test, using prismatic specimens submerged in solutions rich in these ions. In this way, it is possible to compare the attacks, thus verifying if the cement commonly used in the northeast of Brazil (CPII-Z-32) may be a reliable alternative resistant to these agents. When exposed to the solutions, the samples obtained different behaviors. Visually, the samples containing sodium sulphate showed a higher degree of superficial degradation from the first days. However, according to NBR 13583:2014, regarding the vulnerability, only the samples containing magnesium sulphate exceeded the limit of linear expansion, in concomitance with the literature. In environments considered more aggressive, it is suggested that previous studies should be carried out in the subsoil prior to construction and sulphate resistant (SR) cements or cements with pozzolanic additions and low C_3A content should be used.

KEYWORDS: Sulphate attack, Pathology, Service life.

1 | INTRODUÇÃO

As estruturas de concreto estão sujeitas, desde a escolha dos materiais até por toda a sua vida útil, a agentes agressivos que atuam tanto no meio onde estão inseridas, quanto internamente em reações com os próprios materiais cimentícios.

Os ambientes com umidade elevada como zonas marinhas, industriais, subterrâneas, possuem um potencial em conter íons sulfatos em grandes concentrações, capazes de, na presença da água, reagirem quimicamente com componentes do concreto resultando em um gel expansivo causador de tensões e fissurações, que afetam a matriz cimentícia, podendo degradar a estrutura.

Segundo Neville (2001) durabilidade significa que uma estrutura terá desempenho contínuo satisfatório para as finalidades para as quais foi projetada. Entretanto, tem-se observado um desempenho insatisfatório em relação à vida útil das construções em concreto, principalmente devido à ataques químicos, que de acordo com estudiosos como Mehta e Monteiro (2008), o ataque por sulfatos situa-se dentre as quatro mais importantes causas de deterioração.

Naturalmente esse ataque por sulfatos é um fenômeno lento, sendo necessário ser reproduzido em laboratório através de um método acelerado para simular e estudar este processo. A NBR 13583 (ABNT, 2014) foi o método escolhido para analisar o ataque por sulfato de sódio, como indicado pela própria norma, em contrapartida, foi analisado também, o ataque de sulfato de magnésio para as mesmas condições e comparados os resultados.

2 | OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo, através de pesquisa bibliográfica e ensaios laboratoriais, estudar o comportamento de argamassas e sua durabilidade frente ao ataque químico por sulfatos.

2.2 Objetivos específicos

1. Avaliar se o CP-II-Z-32 pode ser considerado resistente a sulfatos.
2. Comparar dois tipos de ataques por sulfatos.
3. Propor uma metodologia eficiente de identificação e possível prevenção.

3 | MECANISMO DE DETERIORAÇÃO POR ÍONS SULFATO

De acordo com Metha e Monteiro (1994), a água é o principal agente de degradação, agindo como veículo de transporte de íons agressivos como os sulfatos, e fonte de processos químicos. Brandão e Pinheiro (1999) complementam explicando que o transporte simultâneo de calor, umidade e substâncias químicas, tanto na troca com o meio ambiente como dentro da própria massa de concreto, são os principais fatores relacionados com a durabilidade. Ainda, a durabilidade depende muito mais da permeabilidade e capacidade de absorção, propriedades condicionadas pela porosidade, do que das propriedades universalmente aceitas, tais como: resistência, módulo de elasticidade, abatimento, massa específica, etc, ressaltando que há uma nítida relação entre os seguintes aspectos: agressividade ambiental, durabilidade e qualidade das estruturas. A garantia da durabilidade contribui de forma considerável para garantir a qualidade das estruturas, visto que ambos os parâmetros estão intimamente relacionados.

Segundo Souza (2006), existem quatro formas de ataque por sulfatos em estruturas de concreto: 1. o ingresso do íon de fontes externas para o interior do concreto resultando na formação de etringita ou gipsita; 2. cristalização dos sais devido à evaporação da água; 3. formação de etringita tardia, que ocorre quando o íon sulfato é proveniente do interior do próprio material e 4. formação de taumasita, que é produto de reações entre carbonatos, sulfatos de cálcio, água e silicatos de cálcio hidratados.

Estudos realizados por Divet e Randriambololona (1998) provaram que o aumento da temperatura colabora com um maior consumo do íon sulfato, conseqüentemente tornando as reações mais rápidas. Dessa forma, aumentar a temperatura pode ser uma alternativa para acelerar os métodos de verificação do ataque, porém, de acordo com Brown e Bothe (1993) deve-se respeitar o limite de 60°C pois acima desta a etringita não é estável. A respeito desse assunto Glasser (1992) descreve que o aumento de

temperatura do concreto pode ser devido tanto a uma fonte externa ou quanto a uma fonte interna, com o calor liberado pela hidratação do cimento.

3.1 Etringita

De acordo com Metha e Monteiro (2008) dependendo do cátion presente na solução de sulfato - sódio, potássio ou magnésio - tanto o Ca(OH)_2 como o C-S-H podem ser convertidos em gipsita.

A formação da etringita se resume basicamente a três etapas:

Portlandita + sulfato + água → gipsita

C_3A + gipsita + água → monossulfato

Monossulfato + gipsita + água → trissulfoaluminato de cálcio hidratado (Etringita)

Esse processo é natural e faz parte da hidratação do cimento, porém quando a estrutura é exposta novamente a sulfatos e água, a reação volta a ocorrer gerando a etringita secundária, danosa ao concreto. Como o concreto é atacado já endurecido, a etringita formada ocupa um volume cerca de três vezes maior que o C_3A , podendo causar deformações após a expansão, fissurando a peça. Tal efeito ocorre devido à expansão ser desregular e localizada isoladamente na região da estrutura de concreto onde a etringita se forma. Moukwa (1990) mostra que a quantidade de etringita formada não representa diretamente a expansão observada, pois inicialmente ocupa os espaços na rede de poros capilares e só então inicia a expansão.

3.2 Taumasita

Descobriu-se que a formação da taumasita se dá devido ao ataque simultâneo de sulfatos (SO_4^{2-}) e carbonatos (CO_3^{2-}), em ambientes úmidos e sob temperaturas baixas, onde a água subterrânea, que contém íons sulfato, entra em contato com a pasta de cimento e agregado (HARTSHORN, SHARP e SWAMT, 1999). Esse fenômeno ocorre frequentemente em fundações de edificações, por se tratar de locais que apresentam essas características. Crammond (2002) complementa afirmando que quanto maior for o pH, maior será a formação da taumasita .

Percebeu-se que por muito tempo existiu um consenso entre os pesquisadores ao associar os ataques de sulfatos em estruturas de concreto à formação de gesso ou da etringita. Segundo Taylor (1997) a taumasita é um cristal com estrutura e morfologia similares às da etringita, podendo, por isso, haver confusão na sua identificação. Assim, para sua distinção é necessário o auxílio dos difratogramas de raios X (técnica usada para determinar a estrutura molecular e atômica de um cristal).

Há duas hipóteses para o surgimento da taumasita, a primeira justifica que a mesma é uma evolução da etringita, não sendo considerada muito nociva



Etringita



Taumasita

Já a segunda hipótese é preocupante, pois nesse caso, segundo alguns autores como Leifeld, Munchberg e Stegmaier (1970) os cimentos resistentes a sulfatos - ou com adições que diminuem os teores de C_3A - não impossibilitam a formação de taumasita, visto que nesse estágio o que é consumido é o C-S-H (silicatos cálcicos hidratados) e não o C_3A .

De acordo com Czerewko *et al.* (2003) a formação da taumasita reduz a coesão do concreto em função do ataque ao C-S-H, que libera dióxido de silício necessário à formação do cristal, transformando-o em um material semelhante a uma massa branca e pastosa, muito frágil.

3.3 Expansão por sulfato de sódio

Na presença da água, a solução agressiva de $\text{Na}(\text{SO})_4$ em contato com a peça cimentícia, reage com a pasta desintegrando a peça e formando a etringita e gipsita, que vai migrando para o interior da estrutura. De acordo com Santhanam, Cohen e Olek (2003), pode-se dividir esse ataque em dois estágios.

O primeiro é conhecido como período de indução onde a taxa de expansão é lenta e linear devido a etringita e gipsita formadas na reação preencherem inicialmente os vazios da pasta de cimento hidratada. O segundo ocorre com um aumento brusco na taxa de expansão, devido os poros estarem completamente preenchidos e o volume dos produtos expansivos ser maior do que o espaço disponível, causando tensões internas que com o tempo inicia a fissuração da peça. Um modelo desse ataque pode ser visto na Figura 1.

A solução agressiva difunde com mais facilidade através das fissuras retornando ao mesmo ciclo de expansão e fissuração, que caso não haja intervenção, desintegrará continuamente a estrutura.

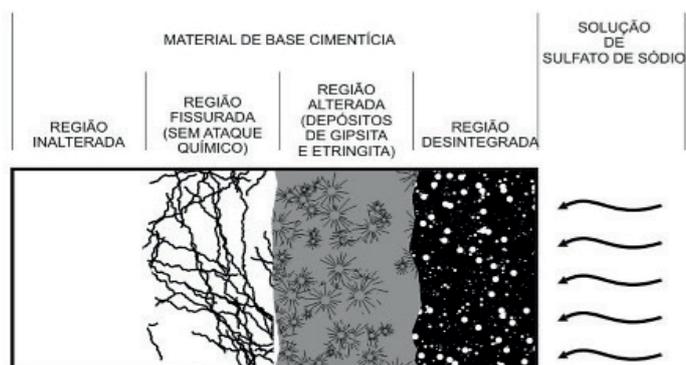


Figura 1– Modelo do ataque por sulfato de sódio

Fonte: SOUZA, R.B.de (2006)

3.4 Expansão por sulfato de magnésio

O ataque de sulfato, considerado pelos especialistas, como sendo o mais nocivo às estruturas cimentícias. Quando em contato com a água tanto o ânion SO_4^{-2} quanto o cátion Mg^{2+} se combinam com o hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 (também conhecido por CH ou Portlandita) da pasta de cimento hidratada, formando externamente uma camada protetora denominada brucita ou hidróxido de magnésio Mg(OH)_2 , que é insolúvel e reduz a alcalinidade dos sistema, trazendo graves consequências à estabilidade do C-S-H (METHA; MONTEIRO, 2008).

Com isso, para retomar o equilíbrio do pH, o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que é a fase mais importante pois determina as propriedades da pasta de cimento, libera mais CH. O grande problema é que em ataques muito agressivos essa liberação se torna constante, descalcificando assim o C-S-H, comprometendo a estrutura, levando à substituição total do cálcio, formando o silicato de magnésio hidratado (M-S-H) que não apresenta propriedades cimentícias essenciais para a estrutura. Um modelo para esse ataque pode ser visto na Figura 2.

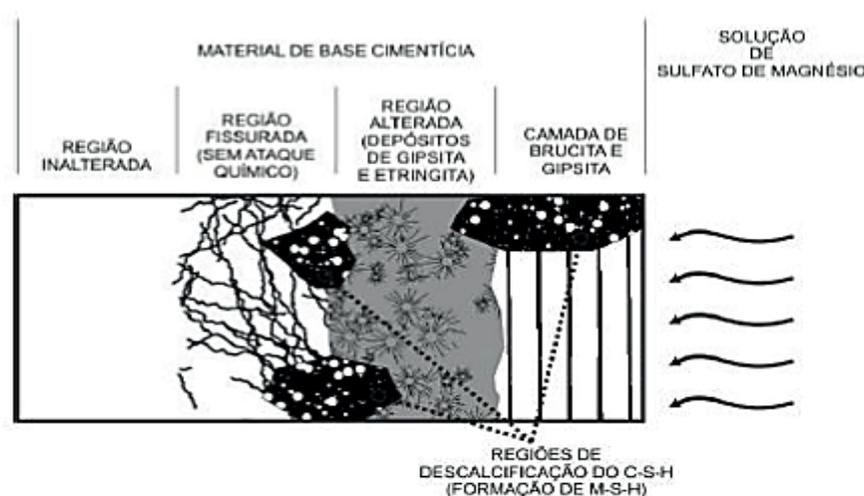


Figura 2– Modelo do ataque por sulfato de magnésio

Fonte: SOUZA, R.B.de (2006)

3.5 Ensaio acelerado – NBR 13583:14

A norma é baseada no trabalho de Marciano (1993) e refere-se à um modelo de ensaio com 42 dias de duração, onde simula o ataque por sulfatos presente na natureza ao longo dos anos, porém de modo acelerado, podendo ser observado através de variação dimensional e método analítico. A autora conclui que o melhor meio de indicar a degradação é através dessa variação dimensional e que para serem resistentes aos sulfatos os cimentos devem apresentar expansão máxima ao término do ensaio de 0,030%.

3.5.1 Descrição do ensaio

O ensaio foi realizado contendo três grupos, o primeiro para referência, o segundo atacado por sulfato de sódio e o terceiro atacado por sulfato de magnésio (soluções com concentrações de 100g/litro cada), possuindo cada, três corpos de prova prismáticos de dimensões 25x25x285mm. Preparados com uma proporção de cimento CII-Z-32 e areia normatizada, NBR 7214 (ABNT, 2015), igual a 1:3,2 (em massa) e relação água/cimento 0,6, moldados em misturador mecânico, levados a forma específica, introduzidos pinos metálicos para medição futura e aferida a temperatura da água de cada amostra. Na Figura 3 podem ser vistos alguns dos materiais usados.



Figura 3– Materiais usados do ensaio acelerado

Fonte: Autores (2017)

A cura inicial se deu em câmara úmida, ainda em seus moldes, por 48h. Após esse tempo, foi feita a desmoldagem e todas as amostras passaram 12 dias em água saturada por cal, e ao final desse tempo foi realizada a primeira medição (Li) no extensômetro. A etapa final que exige medição de 14, 28, 42 dias é composta por cada amostra submersa em suas respectivas soluções e mantidas em estufa com temperatura constante de 40 graus podendo ter uma variação de até 2 graus.

4 | RESULTADOS

De acordo com a NBR 13583/14 inicialmente calculam-se as expansões individuais, que são dadas através da diferença entre o valor medido na idade correspondente e a leitura inicial, dividida pelo seu comprimento efetivo e multiplicado por 100, depois faz-se a média aritmética, com resultados obtidos na Tabela 1.

	Nº da amostra	Comprimento efetivo	Medições				Média aritmética (%)
			Li (%)	14 (%)	28 (%)	42 (%)	
SULFATO DE MAGNÉSIO	8	252,10	1,705	0,034	1,034	1,048	1,057
	9	251,80	1,541	0,015	1,021	1,085	
	10	252,50	1,872	0,019	1,023	1,038	
AMOSTRAS DE REFERÊNCIA	16	252,00	1,448	0,008	1,002	1,008	1,013
	17	251,40	1,586	0,106	1,048	1,032	
	18	252,00	1,740	-0,005	0,991	0,998	
SULFATO DE SÓDIO	13	251,50	1,087	0,018	1,021	1,047	1,037
	14	251,70	1,301	0,014	1,013	1,011	
	15	251,90	1,399	0,025	1,032	1,052	

Tabela 1: Expansão individual

Fonte: Autores, 2017.

O resultado é expresso pelo aumento ou diminuição da expansão da argamassa, calculada pela diferença entre a expansão média das barras em soluções agressivas e a expansão média das barras saturadas com cal. Os resultados estão apresentados no Gráfico 1.

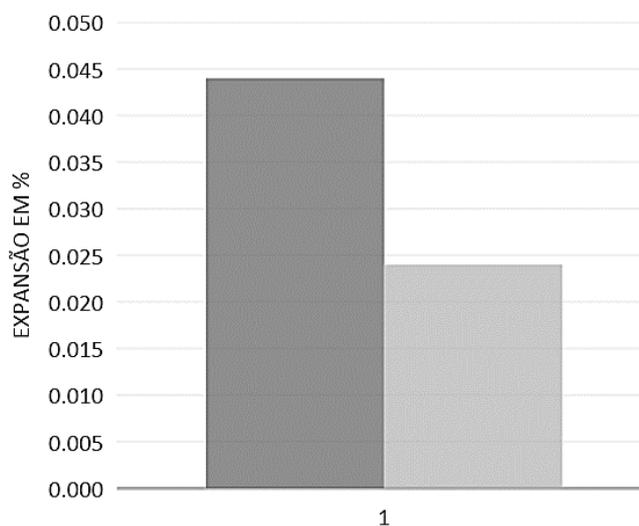


Gráfico 1 – Expansão individual

Fonte: Autores, 2017

Os dados obtidos demonstram que as famílias apresentaram comportamentos distintos quando expostas às soluções. Com 14 dias as amostras contendo sulfato de sódio já apresentaram degradação das arestas, enquanto as amostras com sulfato de magnésio apresentaram manchas brancas em sua superfície, e suas arestas permaneceram intactas por todo o ensaio. No entanto quando medidas, as barras

expostas à solução de magnésio apresentaram maior expansão linear. O avanço da degradação dos corpos de prova pode ser visto nas Figuras 4 e 5.



Figura 4– Degradação por sulfato de sódio

Fonte: Autores, 2017



Figura 5 – Degradação por sulfato de magnésio

Fonte: Autores, 2017

5 | CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstram que o cimento estudado (CPII-Z-32) pode ser considerado resistente ao sulfato de sódio, porém, vulnerável ao ataque por sulfato de magnésio por ultrapassar o limite de 0,03% estabelecido em norma. Em contrapartida, aparentemente as amostras submersas em solução de sulfato de sódio, para essas condições, apresentaram maior degradação de sua superfície como mostrado nas Figuras 4 e 5.

O ataque ao concreto por íons sulfatos pode provocar o comprometimento da estrutura após o processo de hidratação do cimento com a formação de etringita ou taumasita. Em fundações de edifícios as variações do nível de água constituem fator de deterioração, da mesma forma que construções expostas a ciclos de molhagem e secagem como ambientes salinos, causam a cristalização de sais nos poros, podendo haver formação da etringita seguida de lixiviação e perda de massa. É fato que, as análises feitas apenas em laboratório não levam em consideração todas as variáveis envolvidas no processo ocorrido em campo, porém é um método possível para prever o dano antes dele ocorrer.

Desta maneira o ataque por sulfatos pode ser evitado utilizando cimentos resistentes a sulfatos ou com baixo teor de C_3A e mais adições pozolânicas. Também

pode-se fazer a execução da drenagem do solo junto às fundações, pois, o sal seco não ataca a estrutura de concreto, nem fundações de paredes estruturais constituídas de blocos de concreto. Devem-se realizar ensaios da água do subsolo e do próprio solo, anteriormente à construção, para se identificar possíveis ações dos sulfatos.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7214**: Areia normal para ensaio de cimento – Especificação. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13583**: Cimento Portland - Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2014.

BRANDÃO, A. M. S.; PINHEIRO, L. M., **Qualidade e durabilidade das estruturas de concreto armado: aspectos relativos ao projeto. Cadernos de Engenharia de Estruturas**. n.8. EESC. Universidade de São Paulo, 1999.

BROWN, P. W.; BOTHE Jr, J. V. **The stability of ettringite. Advances in Cement Research**, nº18, 1993.

CRAMMOND, N. **The occurrence of thaumasite in modern construction - a review, Cement and Concrete Research**, v. 24, 2002.

CZEREWKO, M.A; CRIPPS, J.C.; REID, J.M.; DUFFELL, C.G. **Sulphur species in geological materials - sources and quantification, Cement and Concrete Composites**, v. 25, 2003.

DIVET, L.; RANDRIAMBOLOLONA, R. Delayed ettringite formation: the effect of temperature and basicity on the interaction of sulfate and C-S-H phase. **Cement and Concrete Research**, 1998.

GLASSER, F. P. **Chemistry of the alkali-aggregate reaction**. In: SWAMY, R. N. The Alkali-Silica Reaction in Concrete. Glasgow, London: Blackie, New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.

HARTSHORN, S. A.; SHARP, J.H.; SWAMY, R.N. **Thaumasite formation in Portland - limestone cement pastes. Cement and Concrete Research**. V29, 1999.

KOLLMAN, H.; STRUBEL, G.; TROST, F. **Reaction mechanisms in the formation of expansion nuclei in lime-gypsum plasters by ettringite**, 1997.

LEIFELD, G.; MUNCHBERG, W.; STEGMAIER, W. **Ettringite and thaumasite as causes of expansion in lime-gypsum plasters**. Zement-Kalk-Gips, 1970.

LIMA, M. G.; **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**, cap. 24, ed. G. C. Isaia, São Paulo, IBRACON, 2005.

MARCIANO, Z. A. N. **Desenvolvimento de um método acelerado para avaliação da resistência de argamassas de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio**. 1993. Dissertação - Universidade de São Paulo. 1993.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M., **Concreto: Estrutura, Propriedades, Materiais**, São Paulo, Pini, 1994.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 3. ed. São

Paulo: IBRACON, 2008.

MOUKWA, M., **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. 3, 1990.

NEVILLE, A. M. **Properties of concrete**. 5th ed. Pearson Education Limited, London, 2011.

SANTHANAM, M; COHEN, M. D.; OLEK, Jan. Mechanism of sulfate attack: a fresh look Part 2. Proposed mechanisms. **Cement and Concrete Research**, nº33, 2003.

SOUZA, R. B. de. **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos – método de ensaio acelerado**. São Paulo, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2a Edição, New York, editor: Thomas Telford, 1997.

TUTHILL. L. H., **Lasting Concrete in a Sulfate Environment**. Concrete International, Dec., 1988.

DURABILIDADE DE ESTRUTURAS CIMENTÍCIAS SUBMETIDAS A ATAQUES DE ÍONS SULFATOS

Artur Buarque Luna Silva

Universidade Católica de Pernambuco, Curso de
Engenharia Civil
Recife – Pernambuco

Fuad Carlos Zarzar Júnior

Universidade Católica de Pernambuco, Curso de
Engenharia Civil
Recife – Pernambuco

Romilde Almeida de Oliveira

Universidade Católica de Pernambuco, Curso de
Engenharia Civil
Recife – Pernambuco

RESUMO: A agressividade do meio onde as estruturas de concreto estão inseridas pode reduzir a vida útil das mesmas significativamente. Existe uma preocupação sistemática dos pesquisadores com relação à durabilidade dos materiais, principalmente em relação a resistência do concreto exposto à soluções agressivas de sulfatos, uma vez que estruturas de base cimentícia expostas a esses meios apresentam sinais de deterioração. Os íons sulfatos reagindo com os produtos de hidratação do cimento formam gipsita e etringita secundária que, por apresentar características expansivas, levam à deterioração do concreto. Casos de ataques de sulfatos recorrentes em estruturas de base cimentícia em ambientes isentos desses íons têm sido registrados na

literatura. Ataques dessa natureza tem suposta origem da ação de íons sulfatos internos ao concreto, provenientes de seus constituintes, sejam eles os agregados, a água de amassamento ou até mesmo o próprio cimento. São apresentados resultados de expansão linear de corpos de prova executados em conformidade com a norma NBR 13583:2014, realizados com a finalidade de avaliação do tipo de cimento utilizado com o ataque por sulfatos. **PALAVRAS-CHAVE:** Ataque por sulfatos, ensaio acelerado, durabilidade ao ataque por sulfatos

ABSTRACT: According to Souza (2006), there is a systematic concern among researchers regarding the durability of the materials, especially in relation to the resistance of the concrete exposed to the aggressive solutions of Sulphates, since cement-based structures exposed to these media showed signs of deterioration. The sulfate ions reacting with the cement hydration products form gypsite and secondary ettringite which, because of the expansive properties, lead to the deterioration of the concrete. Case studies of sulfate attacks on cement-based structures in environments free of these ions have been reported in the literature. Attacks of this nature have supposed origin of the action of internal sulfates ions to the concrete, coming from their constituents, be

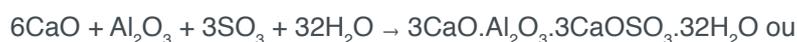
they the aggregates, the water of kneading or even the own cement. Results of linear expansion of test pieces performed with foundation in the norm NBR 13583:2014, carried out for the purpose of evaluation between the type of cement used with the attack by sulfates are presented.

KEYWORDS: Sulphate attack, accelerated test, sulfate attack durability

1 | INTRODUÇÃO

A etringita é um mineral que se forma já nas primeiras fases da mistura do cimento com água. Influencia não apenas na hidratação do cimento, mas, tem papel vital na durabilidade do concreto. O entendimento do seu comportamento é de grande importância, apesar de não estar completamente dominado, sendo um assunto de grande debate atualmente.

A formação do mineral etringita, também conhecido pela denominação “sal de Candlot” é um produto da reação formada durante o período inicial de hidratação do cimento, pela combinação de sulfatos encontrados em solução aquosa e o aluminato tricálcio (C_3A) ou ferroaluminato de cálcio (C_4AF), a mesma está mais propriamente ligada ao fenômeno de pega do cimento. Segundo Ribeiro (1997) a formação de etringita pode ser apresentada esquematicamente pela seguinte reação química:



A geração desse mineral pode ser processada de duas maneiras. Na primeira que ocorre de forma imediata (dentro de horas ou dias) e homogeneamente distribuída em uma argamassa ou concreto denominada etringita primária, a expansão volumétrica ocasionada na geração desses cristais não provoca tensões que ocasionaria rupturas localizadas no concreto ou argamassa. O segundo caso de geração é conhecido como formação de etringita secundária, ou etringita tardia, essa formação ocorre associada com problemas preexistentes como fissuras e escamações no concreto endurecido e rígido. Entretanto, de acordo com Collepari (1999), não são necessariamente as causas desses problemas. No processo de formação da etringita tardia, relacionada à fonte de sulfatos, tem-se:

Ataque sulfático externo, quando a penetração de íons sulfatos ocorre do meio externo e penetram na estrutura do concreto;

Ataque sulfático interno, ocorre quando o ataque acontece em um meio externo livre de sulfato, pela liberação tardia de sulfatos de agregados ou de fases mineralógicas do clínquer contaminado contendo SO_3 .

Analisando os problemas provenientes do processo de formação de etringita secundária resultantes de sulfatos internos, mais especificamente de sulfatos

encontrados no clínquer portland, dois modelos de curas são possíveis, descreve Klemm e Miller (1997): concreto submetido à cura térmica e concreto submetido à cura sob condições naturais.

O primeiro processo de cura, a térmica a vapor é mais utilizado na fabricação de produtos de concreto e de argamassa, pré-moldados, com o objetivo de acelerar o desenvolvimento da resistência mecânica inicial. Camarini e Cincotto (1997) afirmam que esse procedimento segue ciclos de cura com vários períodos.

Colleparidi (1999) conceitua que após a cura a temperaturas elevadas, a formação de etringita ocorre dentro da matriz do gel de C-S-H, porém esses cristais não são detectados por difratometria de raios X, sendo possivelmente microcristalinos, mal orientados e com conteúdos de água variáveis ou baixos. De acordo com esse modelo, quando o material é submetido a condições de temperatura ambiente e umidade elevada, ocorre recristalização da etringita gerando grandes aglomerados nos poros e fraturas do concreto ou fendas que rodeiam as partículas de agregados.

A etringita encontrada em concreto endurecido não é um problema apenas do tratamento térmico. Acontece também em concretos não tratados termicamente e que são expostos a condições normais de variação climática. O conteúdo de etringita formado durante a hidratação decresce com a temperatura acima de 70° e, dependendo das características do cimento, não ocorre etringita na pasta após a cura em temperatura elevada. O vapor gerado pelo processo de cura destrói a etringita que foi formada no estágio plástico do concreto fresco. Scrivener e Lewes (1997) relatam que a formação de etringita secundária depende do conteúdo de SO₃ no cimento.

Em testes realizados em laboratório, Kehlam (1997) concluiu que a temperatura de cura é claramente o fator determinante para o desenvolvimento de expansões em argamassas e concretos. A partir dos resultados foi possível observar que cimentos preparados a partir de clínqueres com excesso de SO₃ não apresentam expansões anômalas sob condições normais de cura, em temperatura ambiente.

A partir da revisão bibliográfica realizada foi possível observar que a formação de etringita secundária pode ocorrer em fraturas e poros, após cura térmica ou não, porém sua formação não tem influência direta na expansão que ocasiona eventual fratura ou escamação. Baltic *et al.* (2000) relatam que esses fenômenos de deterioração estrutural ou fadiga podem estar associados a outros fatores como reações álcali-agregado, ciclos de exposição a umidade e seco, ações de cargas dinâmicas, zona de transição fraca na interface com agregado ou com o aço, coeficiente de dilatação térmica dos agregados, entre outros, que causam padrões específicos de microfissuras e espaços para a cristalização da etringita.

A ocorrência de etringita em concretos mais porosos ocorre sob a forma de cristais delgados e curtos. No interior de poros e fraturas, os cristais são mais desenvolvidos e, em alguns casos formam-se densas aglomerações desses cristais. Essa característica é um indicativo de que a etringita cristalizada se ajusta ao espaço disponível, sem exercer nenhuma ação expansiva.

Colleparidi (1999) é categórico ao afirmar que na ausência de um ou dois dos seguintes elementos, não ocorre a formação de etringita secundária: presença de microfissuras, exposição à água e liberação tardia de sulfatos (meio interno e externo). A forma mais abrangente de ataque por sulfatos, segundo estudos de várias décadas, é a resultante do ingresso de íons sulfato de uma fonte externa para o interior da pasta de cimento hidratada. Os sulfatos difundem-se no interior do concreto, e demais materiais de base cimentícia, através dos seus poros. No interior da pasta de cimento hidratada, os sulfatos reagem com o cálcio para formar gipsita e com as fontes de cálcio e alumínio para formar etringita. Estes compostos formados são prejudiciais à estrutura cimentícia. Esse modelo de ataque ao cimento por águas sulfatadas é bastante conhecido e se medidas preventivas não forem tomadas ocorre comprometimento da obra decorrente da expansão causada pela formação de componentes deletérios.

Embora o mecanismo efetivo do ataque do concreto por sulfatos não esteja totalmente esclarecido até hoje, os pesquisadores são unânimes em considerar que as fases de aluminato de cálcio do clínquer são as principais responsáveis pelo fenômeno. Desta forma, cimentos produzidos com clínqueres de baixo teor em aluminato tricálcico (C_3A), são potencialmente inibidores da reação com sulfatos. Existe unanimidade em aceitar que o aumento do teor de escória ou pozolana leva ao aumento da resistência aos sulfatos do concreto. Esse incremento de resistência é atribuído principalmente a:

1. combinação da escória ou da pozolana, com o hidróxido de cálcio, formando C-S-H e deixando menor quantidade de $Ca(OH)_2$ livre;
2. refinamento da estrutura dos poros, dificultando a difusibilidade iônica e
3. modificação da química do sistema, com formação de monossulfatoaluminato no lugar de etringita e, conseqüentemente, com expansão insignificante.

Sendo assim, os cimentos com escória ou pozolanas possuem melhor resistência aos sulfatos por apresentarem baixo teor de C_3A e pequena liberação de $Ca(OH)_2$ durante a hidratação, componentes esses imprescindíveis para reagir com sulfatos para formar a etringita expansiva.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A maioria dos métodos existentes, onde se verifica a suscetibilidade de materiais de base cimentícia ao ataque por sulfatos, utiliza corpos de prova prismáticos, geralmente submersos em soluções ricas em sulfatos de sódio ou magnésio e que tem como parâmetro a expansão ou a perda de resistência no ensaio a compressão. Para comprovar a resistência aos sulfatos, corpos de prova foram submetidos ao método de ensaio preconizado pela NBR 13583:2014.

O método tem por objetivo avaliar a resistência da argamassa aos sulfatos

por meio da medição da variação dimensional em barras prismáticas de dimensões 25x25x285 mm submetidos a condições agressivas de cura em solução aquosa sulfatada.

Foram confeccionadas oito barras com argamassa de traço 1:3,2 e relação água/cimento igual a 0,60 para cada tipo de cimento. Após cura ao ar em câmara úmida por 48 horas (cura inicial), as barras são desmoldadas, permanecendo imersas em água saturada com cal durante o período de 12 dias (cura intermediária).

Após os períodos de cura inicial e intermediária, as barras são separadas em duas séries, de quatro corpos-de-prova, sendo um série armazenada em um recipiente contendo água com cal e a outra série sendo armazenada em recipiente com concentração de 100 g de sulfato/L de água. Ambos os recipientes são submetidos a uma temperatura de $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 42 dias. As leituras dos comprimentos das barras são feitas nas idades de 7, 14, 21, 28, 35 e 42 dias. O resultado do ensaio acelerado é a diferença entre a expansão na solução agressiva e na água saturada de cal. Foram selecionadas três amostras de cimento de tipos diferentes com as mesmas resistências à compressão conforme o Quadro 1.

Amostra	Tipo de Cimento
I	CP II-Z-32
II	CP II-F-32
III	CP IV-32

Quadro 1 – Identificação dos cimentos analisados

A determinação da variação dimensional foi realizada com auxílio de extensômetro, onde foram obtidas as dimensões dos corpos de prova prismáticos (2,5x2,5x28,5) cm, lembrando que para encaixe do extensômetro necessitou do auxílio de pinos em seus eixos principais, conforme recomenda a NBR 13583 (ABNT, 2014).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados os resultados do ensaio de determinação da reatividade ao ataque por sulfatos das três amostras segundo os procedimentos descritos na NBR 13583:2014. Para determinação da porcentagem de variação dimensional, é calculada a diferença entre o valor medido (em milímetros) na idade correspondente a cada ciclo, e a leitura relativa à medida inicial (em milímetro) ocorrida antes da barra entrar em contato com a solução de sulfato, o resultado é dividido pelo comprimento efetivo (em milímetros) e multiplicado por 100. Vale ressaltar também que o resultado é obtido a partir da média aritmética das expansões individuais, em porcentagem, dos quatro corpos de prova ensaiados.

Sendo os resultados das expansões verificadas nas barras de argamassa confeccionadas com os cimentos em estudo constantes no Quadro 2.

Idade (dias)	Amostras		
	I (CP IV-32)	II (CP II-Z-32)	III (CP II-F-32)
7	0,0071	0,0080	0,0071
14	0,0042	0,0081	0,0122
21	0,0053	0,0092	0,0204
28	0,0020	0,0084	0,0286
35	0,0042	0,0085	0,0408
42	0,0041	0,0137	0,0585

Quadro 2 – Expansão média das barras de argamassa por idade de cura

Os resultados obtidos demonstram que as três amostras apresentam comportamento distintos quanto ao ensaio de expansibilidade linear, ocasionado pelo ataque por íons sulfatos, conforme Figura 1.

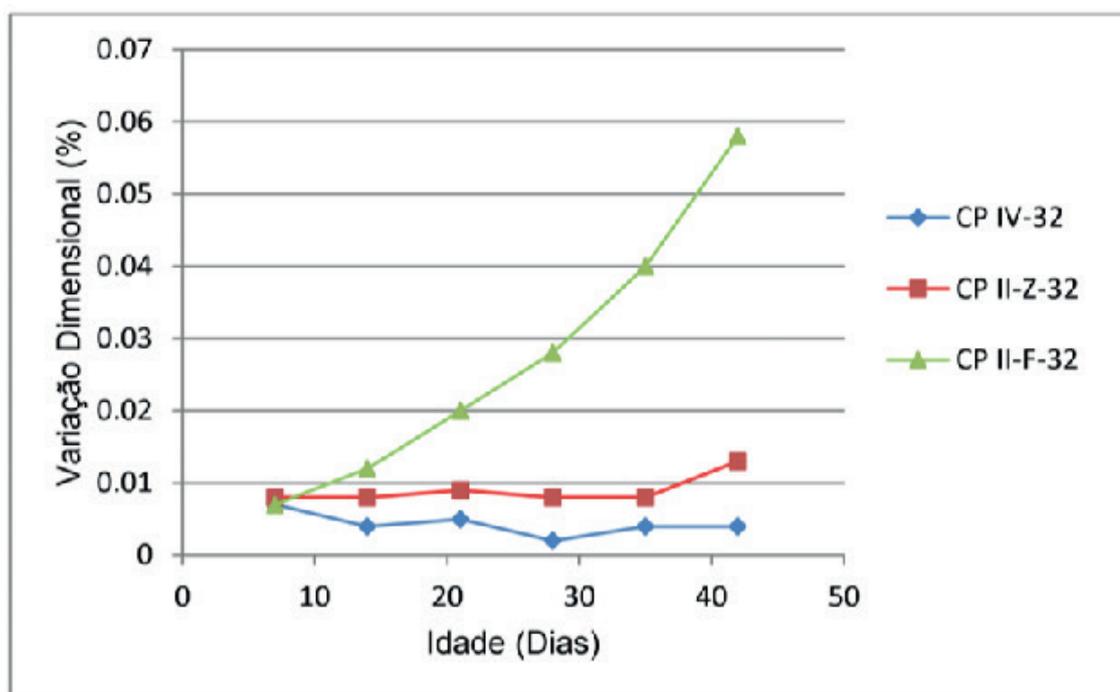


Figura 1 – Variação dimensional para as três amostras

Os resultados obtidos demonstram que as três amostras apresentam comportamento distintos quanto ao ensaio de expansibilidade linear, ocasionado pelo ataque de íons sulfatos.

Assim, a amostra I (CP IV-32), apresentou expansão média das barras inferior à amostra II (CP II-Z-32). Essas duas amostras são resistentes a sulfatos, fato não observado para a amostra III (CP II-F-32). Essa amostra exibiu expansão aos 42 dias de cura em solução de sulfato de sódio superior ao limite máximo de 0,030% adotado empiricamente como critério preliminar para definir um cimento resistente aos sulfatos. No entanto, a NBR 5737 - Cimentos Resistentes a Sulfatos – Especificação, não define um valor de expansão limite para esse ensaio.

Os dados obtidos demonstram que os três tipos de cimento (amostras I, II, III), produzidos com quantidades de clínquer distintas, apresentaram um comportamento diferenciado, sendo a amostra I e II resistente ao ataque por íons sulfatos e a amostra III não resistente.

4 | CONCLUSÕES

O ataque ao concreto por íons sulfatos pode provocar comprometimento de sua estrutura, sendo o fenômeno causado pela cristalização do mineral etringita, após o processo de hidratação do cimento (etringita tardia). A etringita ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) origina-se da reação de sulfatos dissolvidos na água com o aluminato tricálcico do cimento, cuja cristalização é acompanhada de expansão, proporcionando fissuras e deterioração do concreto.

A formação de etringita secundária é função do conteúdo de aluminato tricálcico do cimento, teor de sulfato disponível e presença de água. Sendo assim, cimento que contenha em sua composição baixo teor de aluminato tricálcico pode ser considerado resistente ao ataque de sulfatos. Cimentos com baixo teor de aluminato tricálcico podem ser obtidos pela fabricação de clínqueres contendo teores baixos de aluminato tricálcico ou através da adição de escória granulada de alto-forno ou pozolanas ao cimento.

Os resultados obtidos com a análise de cinco amostras de cimento confirmam a importância do conteúdo de aluminato tricálcico no cimento. Em condições de excesso de íons sulfato e umidade, a inibição da expansão causada pela formação de etringita foi observada em duas amostras. A amostra III foi a única que apresentou problemas de durabilidade, tendo-se estimado um maior teor de aluminato tricálcico nessa amostra.

REFERÊNCIAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1992). **Cimentos Portland Resistentes a Sulfatos**. NBR 5737. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (2014). **Cimento Portland – Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio**. NBR 13583. Rio de Janeiro.

Baltic, O. R., Milanesi, C. A., Maiza, P. J., Marfil, S. A. (2000). **Cement and Concrete Research**, n.30, p. 1407-1412.

Camarini, G., Cincotto, M. A. (1997). **Proceedings of 10th International Congress on the Chemistry of Cement**. Gotemburg, Sweden, 4iv 063 p.4.

Colleparidi, M. (1999). **Proceedings of 2nd CANMET/ACI International Conference**, Gramado, Rio Grande do Sul.

Kehlam, S. (1997). **Proceedings of 10th International Congress on the Chemistry of Cement**.

Gotemburgo, Suécia, 4iv 060 p.8.

Klemm, W. A., Miller, F. M. (1997). **Proceedings of 10th International Congress on the Chemistry of Cement**. Gotemburg, Sweden, 4iv 059 p.10.

Ribeiro, M. S. S. (1997). **Associação Técnica da Indústria de Cimento ATIC**, Portugal, nº 20.

Scrivener, K., Lewes, M. (1997). **Proceedings of 10th International Congress on the Chemistry of Cement**. Gotemburg, Sweden, 4iv 061 p.8.

Souza, R. B. (2006). **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos – métodos de ensaio acelerado**. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Brasil.

SUGARCANE BAGASSE ASH INTO SILICON PRODUCTS

Angel Fidel Vilche Pena

Universidade Estadual Paulista, UNESP.
Departamento de Física. Faculdade de Ciências e
Tecnologia, Presidente Prudente São Paulo

Agda Eunice de Souza

Universidade Estadual Paulista, UNESP.
Departamento de Física. Faculdade de Ciências e
Tecnologia, Presidente Prudente São Paulo

Silvio Rainho Teixeira

Universidade Estadual Paulista, UNESP.
Departamento de Física. Faculdade de Ciências e
Tecnologia, Presidente Prudente São Paulo

ABSTRACT: Electricity and steam are produced from gasification process of sugarcane bagasse, a residue from alcohol, sugar and molasses production. The fly ash produces from gasification process are collected frequently by water spray gas filter in chimneys which is added to ash from boiler and bottom and afterwards it is very often discarded on soil which causes its degradation. The ash composition indicates a high concentration of quartz and charcoal powder. It is proposed a method which employing an alumina high temperature reactor to transform into silicon products. The heat source applied was microwaves in a resonant cavity, using a commercial microwave oven. It was characterized the regions of standing waves in the oven, in order to that the reactor

could be placed in the most favorable position for heating. So far, it was possible to synthesize cristobalite, silicon carbide and metallic silicon. A new study in order to obtain other products may be conducted from different conditions and gases

KEYWORDS: bagasse; microwaves; silicon

1 | INTRODUCTION

Sugarcane is crushed mechanically in order to obtain a broth used for ethanol production, sugar and molasses. The remaining sugarcane by-product, called sugarcane bagasse, is used as fuel to produce steam and drive an electric generator. The steam and electricity generated is used in the plant itself, and extra electricity is sold to the energy market. is sugarcane processing waste, if not properly handled, can become a danger to the environment. This concerns ash and soot, called fly ash, eliminated by the chimneys of the plant and now, under pressure from environmental agencies, collected in a water spray gas filter. This fly ash together with the boiler ash, called bottom ash, consists mainly of quartz (60%), oxides (mostly Fe, 10%) and coal (30%). At this time, tons of water with sugarcane bagasse ash are thrown on the ground, saturating it and causing

changes in the natural watercourse (ADAMS e FOSTER, 1992).

Using a hydrocyclone, it is possible separate the carbon from the majority of sugarcane bagasse ash and produce charcoal briquettes (TEIXEIRA et al., 2011), but a quantity of quartz and other inorganic compounds remains and may be recycled. The recovery of silicon requires a reactor that reaches high temperatures, above 1000 °C (ZHENGWEI et al., 2003; XU-HUI et al., 2002; XU-HUI et al., 2002; VIX-GUTESRL and EHRBURGER, 1997).

Among the heating methods developed in recent years, microwave heating stands out. It was decided to use it because of the presence in sugarcane bagasse ash of carbon microparticles, which are known to be good absorbers of microwaves (WANG et al., 2000), and their heating can catalyze a chemical reaction between quartz (SiO_2) and the coal itself (MENÉNDEZ et al., 2010).

In order to harness the energy of microwaves, it was used a rectangular-shaped resonant cavity, i.e., a commercial microwave oven. From the Maxwell's equations as function of the cavity geometry and microwave frequency is theoretically possible to find the hot zone also known as regions of standing waves. The first study of stationary wave region distribution (STEYN-ROSS, and RIDDELL, 2010) showed that for each cavity, the distribution of standing wave regions must be known, and this should be the first study before starting any assembly that uses microwave energy as a heat source.

In initial tests using a quartz reactor, it was found that microwave absorption by carbon in the sugarcane bagasse ash, raised the temperature to values close to 700 °C, below the temperature required to initiate the chemical reactions expected of 1000°C that is required to initiate the chemical reactions expected. The high temperature alumina used yields the expected temperatures because of the thermal runaway process in alumina (SPOTZ et al., 1995). The initial purpose of this work was to use carbon microparticles present in sugarcane bagasse ash (and not burned in the boiler) as microwave absorbers in a resonant cavity. The resultant heat would cause a chemical reaction between SiO_2 and C, promoting the formation of silicon carbide or, metallic grade Si as function of temperature process.

2 | MATERIALS AND METHODS

The starting material in this study was the ash from sugarcane bagasse, which was a mixture of the ash collected in the water spray gas filter of the chimney and ash from the boiler. This mixture was dried at 150°C and afterwards sieved with different mesh sizes to mesh 120. With the help of a magnetic separator, consisting of a rubber band, carrying the ashes next to a Nd magnet bar (12 kGaus), was possible to remove (~ 60%) of iron present in the ash. A commercial microwave oven (1 kW maximum output, 2,45 GHz) was used as a resonant cavity, including the microwave generator. Commonly, the magnetron valve of the microwave generator. requires two transformers: one for the filament (low voltage, high current) for the increasing electron

flux and another (high voltage and low current) to apply a high voltage between the valve body and the filament to produce microwaves. The power supply has a dual transformer: high voltage and low voltage. To be able to control microwave energy, the low-voltage transformer was disconnected and substituted with another, with the same characteristics, controlled by an auto-transformer (Variac) (Fig. 1). Thus, the injection timing and intensity of microwaves could then be controlled.

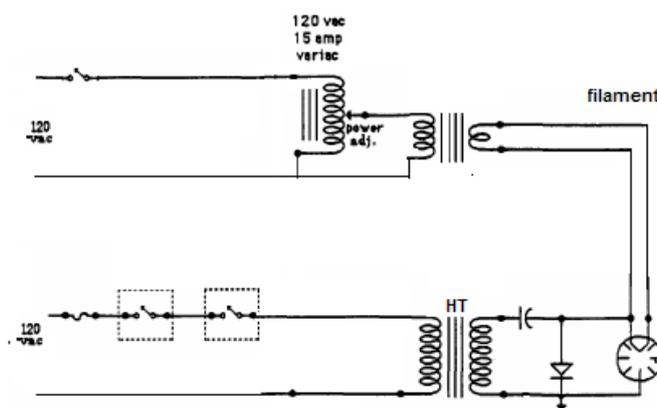


Figure 1: Microwave control system, incorporating one autotransformer for change the electrons flux of the filaves and therefore, of the emitted microwaves

For the purpose of to map the standing wave regions, a glass of the same size as the resonant cavity was placed horizontally. e moistened thermal paper was placed on the upper surface, and the microwave oven turned on for 2 min. e black spots obtained (Fig. 2) indicated the convenient position to put the reactor (PETROV and GAGULIN, 2001).



Figure 2: The black spots in a moistened thermal paper shows positions of standing wave regions in the resonant cavity, when microwaves is turned on for 2 min

This procedure was repeated shifting the glass 4 mm each so as to be able to obtain the size of the regions of standing wave. Each of thermal papers obtained in this work stage, was scanned and analyzed utilizing the ARCGIS program, which shows a 3D distribution of the standing wave regions. In order to obtain the desire compounds which occur at temperatures above 1000 °C, a tube appropriate to high temperature

from alumina of 10 mm diameter, closed end with a parabolic shape (Fig. 3), was used. In this configuration, the carbon micro-powder initially absorbs microwaves, heats the alumina tube to a temperature where the thermal runaway effect begins to take effect, transforming it into a heat source.

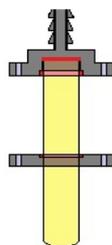
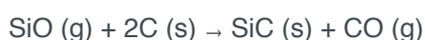
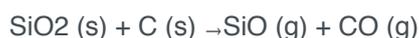


Figure 3: Diagram reactor showing on the top, the flange (with O´ring) for vacuum and alumina tube (in yellow) support

After selecting the location that had the largest stationary wave region, the alumina reactor was placed sticking to the metallic cavity in the correct position, sealing it with metal rings to prevent microwaves from escaping. The alumina reactor was connected to a mechanical pump of 5.1 m³/h capacity and an argon cylinder for purging. The sugarcane bagasse ash was placed in a quartz tube. The reactor was introduced into the cavity and connected to the vacuum system until the vacuum reached 10 mTorr. After successive argon purges, each one at 10 mTorr, the high voltage was turned on and the Variac controlled up to 50% power output. The Variac voltage was raised step by step, increasing the amount of electrons that would produce microwaves. In general, on reaching 80%, the system began to warm up. The pressure rise to about 1 Torr was due to the burning of coal with CO₂ generation and also the beginning of the expected reactions (DARMSTADT et al, 2001). An optical pyrometer was used to measure the temperature. To perform the reading, an orifice was made in the resonant cavity, and the light from the alumina reactor was reflected by a mirror so as to deflect the beam to the entrance of the pyrometer. The preparation time for each sample, was 5 min. The chemical reactions expected in sugarcane bagasse ash reactions when exposed to high temperature were (FILSINGER and BOURRIER, 1990).

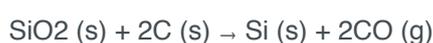
For silicon carbide, SiC:



or



To obtain silicon, the following reaction was expected:



3 | RESULTS AND DISCUSSION

The use of ARCGIS software showed that the standing wave regions in a resonant cavity, such as a microwave oven (Fig. 4), are not symmetrical or regular. It is necessary to determine the positions of standing waves to better leverage these regions for heating

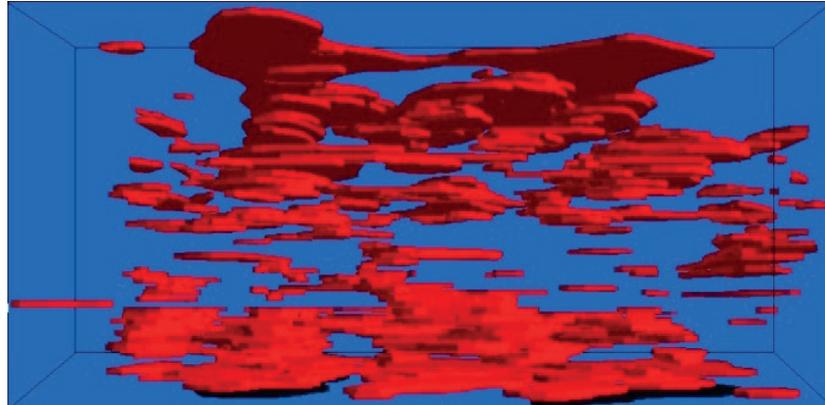


Figure 4: Standing wave regions of a microwave cavity obtained by ARCGIS program using the thermal paper moistened. It can be verified that these regions are small in thickness, with low homogeneity

Knowledge of the distribution of standing wave regions led to place the alumina reactor with the sugarcane bagasse ash in regions of high concentration energy. After the pre-vacuum and purging with argon, the system was heated using microwaves. The crystallographic analysis, using a Shimadzu XRD 6000 diffractometer and the software Crystallographica, for three different temperatures are shown in Figures 5, 6 and 7. At higher temperatures, 1500 °C, silicon carbide appeared (KSIAZEK et al., 2014) (Fig. 6). Silicon carbide is a silicon and carbon compound with high erosion resistance, high corrosion and thermal cycling.

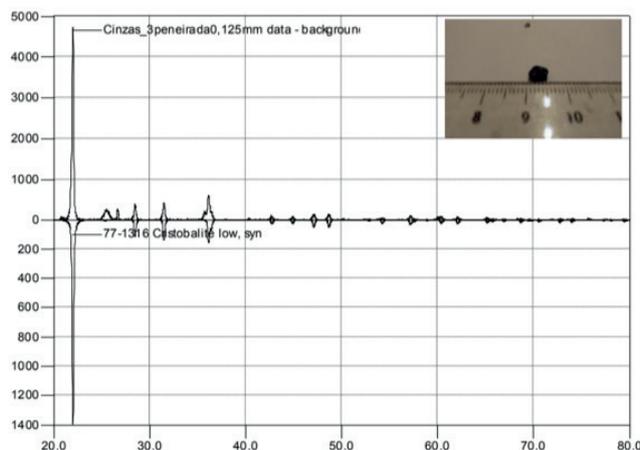


Figure 5: At low temperatures, 1200 °C, the formation of cristobalite was favored as shown in this diffractogram. A large crystal obtained appears in detail.

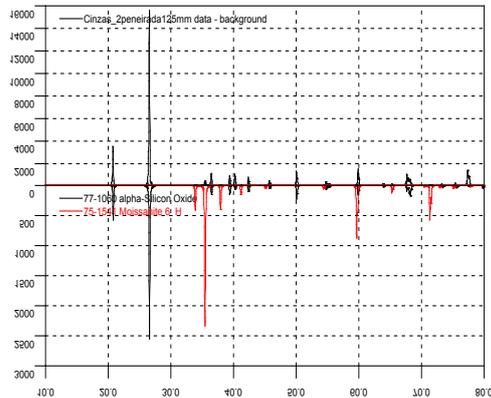


Figure 6: Moissanite, a silicon carbide form, present with silicon carbide at 1500 C

Silicon was formed at very high temperatures, above 1700°C (Figure 7). It is a very important element in the electronics industry.

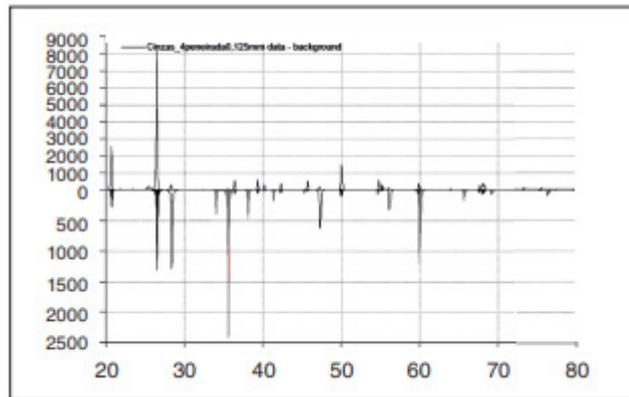


Figure 7: In high temperature >1700 o C, began the Silicon formation (black peaks). In this stage, SiC (gray peaks) and cristobalite (full black peaks) coexisting.

A variety of silicon carbide is moissanite. Its hardness is very high, with a value of 9.25; in nature, it is a very rare material, so it is normally obtained in the laboratory. Other phases of quartz coexist and are also shown in these figures.

4 | CONCLUSIONS

These experiments serve to show that it is possible, using simple materials, to achieve high temperatures. We must continue to work to obtain specific materials and not just mixtures between them. It considers that at very high temperatures, the dissociation or change in state of some materials may eventually complicate efforts to obtain pure materials. Other silicon compounds can be obtained, depending on the gas used for purging and as part of the reaction; for example, it is possible to obtain silicon nitride if nitrogen were used as the purge gas in place of argon

5 | ACKNOWLEDGEMENT

To Italo Kurusawa, for the digitalization samples and ARCGIS software. To RENOVE Program of UNESP Research Pro-Rector, by financial support

5. REFERENCES

ADAMS, M.S. B.; FOSTER, S.S.D., Land-Surface Zoning for Groundwater Protection, Water and Environment Journal, V. 6, Issue 4, (1992) p 312–319.

DARMSTADT, H. et al., Co-pyrolysis under vacuum of sugar cane bagasse and petroleum residue: Properties of the char and activated char products, Carbon, Volume 39, Issue 6, May 2001, p 815–825

FILSINGER, D.H.; BOURRIER, D.B., Silica to Silicon: Key Carbothermic reactions and kinetics, J. Am. Ceram Soc., V 73, n°6, 1990, p. 1726-32.

KSIAZEK, M.; TANGSTAD, M.; DALAKER, H.; RINGDALEN, E., Reduction of SiO₂ to SiC using natural gas. Metallurgical and Materials Transactions E. volume 1(2014), 3, p. 272-279.

MENÉNDEZ, J.A., ARENILLAS A., FIDALGO B., FERNÁNDEZ Y.; ZUBIZARRETA L.Y.; CALVO E.G., BERMÚDEZ J.M.: Fuel Processing Technology. V. 91, 1–8 (2010)

PETROV, V.M.; GAGULIN, V.V., Microwave Absorbing Materials, Inorganic Materials, Vol. 37, No. 2 (2001) p. 93–98.

STEYN-ROSS, A.; RIDDELL, A., Standing Waves in a Microwave Oven, The Physics Teacher, (1990), p. 474-476.

SPOTZ, M. S.; SKAMSER, D.J.; JOHNSON, D.L., Sinterização de cerâmicas em microondas, J. Am. Ceram. Soc. V. 78 (1995), p. 1041

TEIXEIRA S.R.; SOUZA, A.E. S.; PENA, A.F.V.; LIMA, R.G.; MIGUEL, A.G., Use of charcoal and partially pyrolysed biomaterials in fly ash to produce briquettes: sugarcane bagasse. In: Dr. Maximino Manzanera. (Org.). Alternative Fuel. 1ed. Rijeka, InTech - Open Access Publisher (2011), p. 177-200.

VIX-GUTESRL, C.; EHRBURGER, P., Effects on the properties of a carbon substrate on its reactions with silica for silicon carbide formation. Carbon. V35 (1997), p. 1587-1592

WANG, J.; ISHIDA, R.; TAKARADA, T., Carbothermal Reactions of Quartz and Kaolinite with Coal Char, Energy Fuels, 2000, 14 (5), pp 1108–1114.

XU-HUI, S.; CHI-PUI, L.; WING-KWONG, W.; NING-BEW, W.; CHUN-SING, L.; SHUIT-TONG. L.; BOON-KENG, T., Formation of Silicon Carbide Nanotubes and Nanowires via Reaction of Silicon (from Disproportionation of Silicon Monoxide) with Carbon Nanotubes. J. Am. Chem. Soc., (2002) DOI: 10.1021/ja0273997

ZHENGWEI, P.; SHENG, D.; DAVID, B. B.; DOUGLAS, H. L., Temperature Dependence of Morphologies of Aligned Silicon Oxide Nanowire Assemblies Catalyzed by Molten Gallium, Nano Letters, V. 3 (2003), p. 1279-1284

ENSAIO NÃO DESTRUTIVO BASEADO NA INTERAÇÃO DE LINHAS DE CAMPO MAGNÉTICO PARA O ACOMPANHAMENTO DA PERDA DE MASSA EM MATERIAIS METÁLICOS

David Domingos Soares da Silva

Universidade Federal da Paraíba

João Pessoa - PB

Franklin Lacerda de Araújo Fonseca Júnior

Universidade Federal da Paraíba

João Pessoa – PB

Alysson Domingos Silvestre

Universidade Federal da Paraíba

João Pessoa – PB

RESUMO: O conceito de resistência à corrosão de um material está intimamente relacionado com a sua integridade estrutural, que, por sua vez, tem importante vinculação com os aspectos de confiabilidade operacional dos componentes de engenharia. Ensaio não destrutivo (END) são técnicas utilizadas na inspeção de materiais e equipamentos sem danificá-los, sendo executadas nas etapas de fabricação, construção, montagem e manutenção. Essas técnicas constituem uma das principais ferramentas do controle da qualidade de materiais e produtos, contribuindo para garantir a qualidade, reduzir os custos e aumentar a confiabilidade da inspeção. Nesse contexto foi aplicado ensaio magnético para avaliação da perda de massa em amostras submetidas ao ensaio de névoa salina (*Salt spray*). A técnica mostrou-se de expressiva relevância, pois foi

possível acompanhar a evolução da variação da perda de massa em materiais metálicos.

PALAVRAS-CHAVE: Perda de massa, salt-spray, ensaio magnético.

ABSTRACT: Concept of corrosion resistance of a material is closely related with your structural integrity, which in turn has important your linking with aspects of operational reliability of engineering components. Non-destructive testing (NDT) are techniques used in the inspection of materials and equipment without damaging them, being performed on the stages of manufacture, construction, installation and maintenance. These techniques are one of the main tools of quality control of materials and products, helping to ensure quality, reduce costs and increase reliability of inspection. In this context was applied magnetic tests for evaluation of the loss of mass on samples submitted to the test of salt fog (Salt spray). The technique proved to be of significant importance, as it was possible to monitor the evolution of the variation of the loss of mass in metallic materials.

KEYWORDS: Mass loss, salt-spray, magnetic test.

1 | INTRODUÇÃO

O conceito de resistência à corrosão de um material está intimamente relacionado com

a sua integridade estrutural, que, por sua vez, tem importante vinculação com os aspectos de confiabilidade operacional dos componentes de engenharia.

Pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. A velocidade da corrosão depende tanto do material submetido a ação corrosiva, quanto ao meio circunvizinho (CHIAVERINI, 2012).

O custo global da corrosão em 2013 foi estimado em US\$ 2,5 trilhões de dólares, o que equivale a 3,4% do Produto Interno Bruto (PIB) mundial, entretanto usando práticas de controle de corrosão disponíveis, estima-se que poderia ser economizado entre 15 à 35% do custo da corrosão, o que corresponde entre US\$ 375 à US\$ 875 bilhões de dólares anualmente em uma base global (NACE, 2016).

Na operação de plataformas de perfuração e produção *offshore* na região do pré-sal, a integridade dos componentes destas instalações é fortemente afetada devido à existência da corrosão associada à baixa temperatura das águas ultraprofundas, pressões elevadas e a presença de cloretos provenientes da camada de sal.

O uso de materiais ferromagnéticos em aplicações na engenharia faz com que a perda de fluxo magnético seja uma das técnicas utilizadas para determinar a presença de descontinuidades tanto na superfície como também defeitos internos próximos a esta (ENOKIZONO *et al.*, 1999).

Propriedades magnéticas são usadas com frequência como medidas em ensaios não destrutivos para verificar o comportamento ou examinar falhas de materiais (ZHANG *et al.*, 2009).

Nesse contexto foi aplicado ensaios magnéticos para avaliação da perda de massa em amostras submetidas ao ensaio de névoa salina (Salt spray). A técnica mostrou-se de expressiva relevância, pois por meio dele é possível acompanhar a evolução da variação da perda de massa em materiais metálicos.

2 | METODOLOGIA

2.1 Salt-spray ASTM B117

Como metodologia para o acompanhamento da perda de massa, as amostras (parafusos) foram submetidas ao ensaio de Salt-spray (Névoa Salina). Parafusos são elementos de máquinas que são susceptíveis a esse processo de deterioração, em certos ambientes dos setores petroquímico, naval, entre outros. Sendo assim, constituem um componente bastante apropriado para a realização desse ensaio corrosivo.

Com o intuito de reproduzir a atmosfera marinha em laboratório foi realizado ensaio de Salt-spray em parafusos sextavados UNC RI SAE 1015, bitola M6, de acordo com a norma ASTM B117. A Tab. 1 abaixo mostra a composição química desses parafusos.

C	Mn	Si	P	S
0,14	0,46	0,020	0,014	0,012

Tabela 1. Composição química do parafuso sextavado UNC RI, como recebido, em % de peso

Foram utilizados 22 parafusos. Desses, 18 foram ensaiados com tempos de corrosão de 2, 4, 6, 8, 10, 24, 48, 72, 96 e 120 horas, 2 amostras em cada tempo de corrosão. Sendo que 2 parafusos não foram submetidos ao ensaio.

Após cada ensaio de corrosão, foram lavados com água destilada e era feita sua secagem em uma estufa a 65 °C; após tal etapa eram registradas suas respectivas massas, e em seguida, os parafusos foram submetidos ao ensaio magnético de tensão Hall, onde foi realizado um total de 110 medidas de valores de tensão Hall.

2.2 Caracterização magnética

A etapa experimental de caracterização magnética deste trabalho consiste na utilização da bancada de testes para avaliar, devido à propriedade de anisotropia magnética dos aços em estudo, as mudanças microestruturais nesses materiais.

Nessa técnica não destrutiva, medidas de tensão Hall foram obtidas através de ensaios que utilizaram sensores de efeito Hall, empregando-se um arranjo experimental e a bancada de testes.

Diante de diversas opções diferentes de sensores de efeito Hall existentes no mercado, foi selecionado um modelo com as seguintes especificações: Sensor A1324L fabricado pela *Allegro microsystems*. O fato principal para a escolha deste sensor foi o baixo custo, em torno de cinco reais e a boa compatibilidade de suas características elétricas com os equipamentos existentes em laboratórios acadêmicos.

O sensor A1324 possui uma sensibilidade de 5.0 mV/G. Outra característica importante está no fato deste dispositivo operar entre temperaturas de -40°C até 150°C (ALLEGRO, 2011). Este sensor é montado de forma a permanecer fixo ao circuito magnético e está posicionado entre um pólo do eletroímã e a amostra.

A configuração experimental para o desenvolvimento dos ensaios é constituída de sensores de efeito Hall, uma base de poliacetal especialmente desenvolvida para o ensaio, um eletroímã em formato de “C”, uma placa de aquisição de dados com um conversor analógico digital, uma fonte de alimentação de corrente contínua, um computador com o software *LabVIEW* e diversas amostras de parafuso de aço SAE 1015.

A ideia da utilização de uma bancada constituída de poliacetal está relacionada com o fato de este material apresentar uma permeabilidade magnética muito baixa, pois desta forma a mesma não causa alterações no campo magnético proveniente do imã.

O sistema de posicionamento adotado para os experimentos na bancada leva o

simples princípio de alinhamento entre o ímã, a amostra e o sensor.

A necessidade de obtenção de campos magnéticos lineares e uniformes é de fundamental importância para as análises, pois a possibilidade de fuga do campo magnético pode comprometer os resultados, uma vez que partes das linhas de campo não atravessem completamente a amostra analisada. Por isso, foi construído um eletroímã em formato de “C” que tem como característica o posicionamento frontal dos pólos norte-sul, garantindo assim um fluxo linear das linhas de campo magnético.

O objetivo principal deste sistema de alinhamento é de analisar o resultado das variações de campo magnético que ocorrem devido a fatores inerentes a determinadas características dos materiais analisados através dos sensores de efeito Hall.

No presente trabalho, será utilizada uma placa de aquisição de dados modelo NI USB-6009 da *National Instruments* para realizar, além da amplificação do sinal medido, sua conversão analógico-digital e sua implementação no *software LabVIEW* através da aquisição pela entrada USB do computador.

A placa de aquisição de dados NI USB-6009 oferece funções de entrada e saída analógica ou digital, ou seja, pode ser usada tanto para aquisições de sinais como para a geração deles. As aplicações são diversas, sendo utilizadas em projetos que demandem captura de dados, ou mesmo em circuitos que a utilizam para alimentação ou ativação através de sinais de tensão ou corrente como em pequenos motores elétricos.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Abaixo, na Figura 1, estão apresentadas as curvas do módulo da variação relativa de tensão Hall bem como da perda relativa de massa dos parafusos de aço SAE 1015, submetidos ao ensaio de Névoa Salina (Salt Spray), ambos em relação aos diferentes tempos corrosivos.

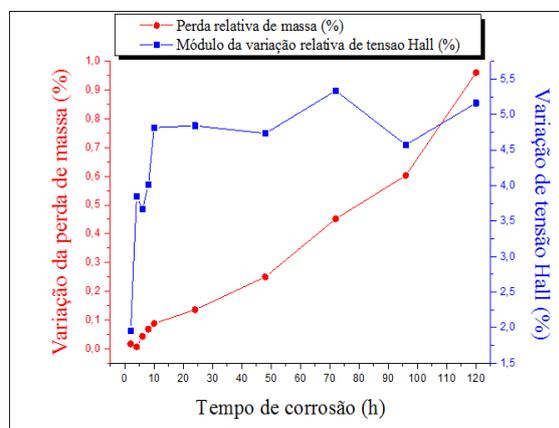


Figura 1. Relação entre as medidas da perda relativa de massa e do módulo da variação relativa de tensão Hall dos parafusos e os diferentes tempos corrosivos

Na curva referente da perda de massa da Figura 1, percebe-se que a maior variação de perda de massa se deu em torno de 0,96 % (para 120 horas de corrosão) e que o comportamento dessa perda foi crescente em relação ao aumento do tempo de corrosão, sendo aproximadamente linear em determinados intervalos, como de 24 para 96 horas de corrosão.

É possível observar por meio da Figura 3 que para maiores valores de perda relativa de massa, houve um aumento do módulo da variação dos valores de tensão Hall. Isso se deve pelo fato de que maiores tempos de corrosão propiciam uma maior redução da massa dos parafusos em forma de óxido de Ferro (Fe_2O_3), culminando conseqüentemente na diminuição da quantidade de ferro no parafuso. Essa diminuição acarreta um menor valor de tensão Hall, já que haverá uma menor capacidade de alinhamento dos domínios magnéticos na estrutura dos parafusos quando submetidos a um campo magnético externo, o que reduz a densidade de fluxo magnético.

O comportamento da variação de tensão Hall para a análise da perda de massa está de acordo em relação ao que era esperado, uma vez que é possível observar uma tendência de crescimento do módulo da variação dos valores de tensão acompanhado do aumento da perda de massa. Logo, a densidade de fluxo magnético na região do parafuso não corroído será maior do que na mesma região do parafuso corroído.

4 | CONCLUSÃO

A partir do estudo da caracterização magnética dos parafusos SAE 1015 submetidos ao ensaio de Salt-Spray para o acompanhamento da perda de massa, pode-se constatar a viabilidade técnica de inspeção magnética, de Ensaio Não Destrutivo (END), que se baseia em medidas de Tensão Hall, portanto a técnica utilizada para o acompanhamento da perda de massa se mostrou promissora, uma vez que o sensor de efeito Hall consegue acompanhar a variação de massa.

REFERÊNCIAS

ALLEGRO MICROSYSTEMS, INC., “Datasheet catalog, Massachusetts” – USA, 2011, disponível em: <<http://html.alldatasheet.com/html-pdf/>> Acesso em: 10 dez. 2018.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7º ed. São Paulo: Associação Brasileira de metalurgia, materiais e mineração, 2012.

ENOKIZONO, M., TODAKA, T., TUCHIDA, Y., HACHIKI, N., “Finite element analysis of a moving magnetic flux type sensor developed for nondestructive testing”, **IEEE Trans. Magn.** V. 35, p. 1853–1856, 1999.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS – NACE; **Cost of corrosion estimated to exceed \$ 1 trillion in the United States 2013** – USA, 2011, Disponível em: <<http://www.g2mtlabs.com/2011/06/nace-cost-of-corrosion-study-update/>> Acesso em: 05 dez. 2018.

ZHANG, X., CHEN, G., ZHANG, Y., LAI, X., "Improvement of resistance spot weldability for dual-phase (DP600) steels using servo gun", **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 209, pp. 2671-2675, 2009.

ANÁLISE TÉCNICA DE IMPLANTAÇÃO DE UM SISTEMA DE ENERGIA SOLAR RESIDENCIAL OFF-GRID NA ZONA URBANA DE FORTALEZA-CE

Francisco Jeandson Rodrigues da Silva

Universidade Federal do Ceará

Fortaleza – Ceará

Cauli Guray Melo Freitas

Centro Universitário Unifanor Wyden

Fortaleza – Ceará

Fellipe Souto Soares

Universidade Federal do Ceará

Fortaleza – Ceará

Douglas Aurélio Carvalho Costa

Centro Universitário 7 de Setembro

Fortaleza – Ceará

Obed Leite Vieira

Universidade Federal do Ceará

Fortaleza – Ceará

RESUMO: O Brasil possui inúmeras fontes de alternativa para auxiliar a produção de energia elétrica, uma delas é o sistema fotovoltaico, que transforma a radiação solar por células fotovoltaicas em forma de energia elétrica. Este trabalho apresenta uma análise da implantação de sistema gerador fotovoltaico em modalidade denominada Off-Grid, constituído por placas captoras de luz solar que agregam o progresso tecnológico entre os parques industriais nacionais, assim como políticas socioeconômicas brasileiras de geração de energia e desenvolvimento. Além disso, o

estudo destaca-se as possibilidades técnicas e econômicas sobre um sistema residencial, determinado por dimensionamento de sistema doméstico com sistema isolado a rede da concessionária local, contribuindo com a matriz energética nacional partindo de pesquisa bibliográfica e documental sobre o sistema, delineando o cenário de geração de energia, caracterizado por microgeradores residenciais, com o objetivo de prover economia à população e incentivo à busca de fontes sustentáveis de geração de energia afetando menos o meio ambiente e contribuindo para redução do efeito estufa. O estudo mostrou uma viabilidade econômica satisfatória na instalação de painéis fotovoltaicos para abastecimento residencial no município de Fortaleza, pois resultados mostraram o tempo de retorno financeiro que o sistema fotovoltaico off-grid teria é de 6 anos, ou seja, a partir deste tempo o investimento inicial do projeto proposto seria completamente quitado. Além disso, verificou-se que o sistema implementado gera cerca de 128,46 kWh de energia elétrica por mês, representando uma economia de R\$ 1.142,16/ano, variando dependendo das tarifas contratadas com a concessionária local (ENEL) para fornecimento de energia.

PALAVRAS CHAVE: Geração fotovoltaica. Energia solar. Sistema Off-Grid.

ABSTRACT: Brazil has numerous sources of alternative to support the production of electric energy, one of them is the photovoltaic system, which transforms solar radiation by photovoltaic cells in the form of electric energy. This work presents an analysis of the implantation of a photovoltaic generator system in an Off-Grid mode, consisting of solar light capture plates that aggregate technological progress among national industrial parks, as well as Brazilian socioeconomic policies for energy generation and development. In addition, the study highlights the technical and economic possibilities of a residential system, determined by the design of a domestic system with an isolated system, the network of the local concessionaire, contributing with the national energy matrix starting from bibliographic and documentary research on the system, delineating the scenario of energy generation, characterized by residential micro generators, with the objective of providing savings to the population and encouraging the search for sustainable energy sources that affect less the environment and contribute to the reduction of the greenhouse effect. The study showed a satisfactory economic feasibility in the installation of photovoltaic panels for residential supply in the city of Fortaleza, as results showed the financial time of return that the off-grid photovoltaic system would have is 6 years, that is, from this time the investment project would be completely removed. In addition, it was verified that the implemented system generates around 128.46 kWh of electricity per month, representing a saving of R \$ 1,142.16 / year, varying depending on the rates contracted with the local utility (ENEL) for the supply of energy.

KEYWORDS: Photovoltaic generation. Solar energy. Off-Grid System.

1 | INTRODUÇÃO

Hoje em dia o tema sustentabilidade já faz parte do nosso cotidiano. Ao passar dos anos estamos cada vez mais conscientes de sua importância para o planeta e para nossas vidas. Sustentabilidade não é um compromisso ou obrigação de um segmento específico. Deve estar presente em todas as áreas que envolvam a humanidade e principalmente, na consciência de cada um de nós.

O Brasil é um país abundante em diversidade biológica e cultural, e possui uma vasta extensão territorial, a reflexão sobre a preservação de seus recursos naturais torna-se muito importante, principalmente nas circunstâncias atuais, em que o mundo assiste a insuficiência de fontes de energia elétrica que antes pareciam eternas e cuja ausência já assombra o futuro das gerações que virão.

O país encontra-se diante de uma crise hídrica em níveis críticos e preocupante, crise esta que se mostra como um dos grandes desafios sociais e econômicos, uma vez que afeta diretamente a vida dos brasileiros, Pacheco (2006) defende que há uma grande necessidade de se utilizar outras fontes naturais para geração de eletricidade, como a radiação solar, a eólica, os combustíveis fósseis e a biomassa.

Uma energia responsável pelo desenvolvimento e manutenção da vida na Terra, o sol pode ser visto, de acordo com a nossa escala de tempo e com os atuais níveis

de consumo energético, como uma fonte de energia inesgotável. O aproveitamento da energia gerada por este astro é, sem sombra de dúvidas, uma das alternativas energéticas mais promissoras para a humanidade (GALDINO et. al., 2002).

Segundo Markvart e Castañer (2003) a energia fotovoltaica nos ajuda a evitar a maioria das ameaças associadas com as nossas técnicas atuais de produção de eletricidade podendo suprir a demanda energética de uma vasta gama de aplicações, escalas, climas e localizações geográficas. Ela pode ser a fonte energética de pessoas com difícil acesso a rede de distribuição local das distribuidoras de energia elétrica, permitindo a substituição de tecnologias arcaicas como lamparinas a querosene por utilização de lâmpadas e utensílios domésticos a eletricidade, provendo assim uma melhor qualidade de vida para a população, evitando usar outras tecnologias que polua o meio ambiente, como por exemplo, geradores a base de óleo diesel.

A energia fotovoltaica é originada da captação da energia proveniente da radiação do sol, através das células fotovoltaicas que são capazes de gerar corrente elétrica contínua. Desta forma, enquanto a luz do sol estiver agindo, brilhando, as células fotovoltaicas tem a capacidade de desempenhar sua função na produção de eletricidade, sem a necessidade de uma fonte externa. Segundo Palz (2002, p.18) "a energia solar recebida pela terra a cada ano é dez vezes superior à contida em toda a reserva de combustíveis fósseis. Mas, atualmente a maior parte da energia utilizada pela humanidade provém de combustíveis fósseis".

Este tipo de fonte de energia apresenta inúmeras vantagens, entre os benefícios podemos citar: é uma energia limpa, não polui, não consome combustível, a instalação é simples e sua manutenção mínima, a vida útil dos painéis é comprovadamente de 25 anos, permite a autossuficiência energética (CUORE, 2009). Porém este tipo de energia também possui algumas desvantagens como: alto custo inicial de aquisição, baixos níveis de rendimento e principalmente ter que levar em conta condições climáticas, devido à dependência exclusiva da radiação solar.

O sistema Off-Grid são aqueles sistemas autônomos, independentes da rede de distribuição de energia elétrica, que se sustentam através de baterias, que são seus dispositivos de armazenamento. Já o sistema Grid-Tie precisa, necessariamente, estar conectado à rede de distribuição de energia. Portanto, o sistema escolhido para implementação foi o Off-grid devido não possuir a necessidade interligação a rede diminuindo a burocracia, não há necessidade de pagar conta de luz, em caso de falta possui o sistema de armazenamento e pode ser utilizado em região remotas (ALMEIDA et. al., 2015).

Por essa razão, a Geração Distribuída consiste na geração de energia elétrica próxima ao consumidor, economizando investimentos em transmissão e reduzindo as perdas técnicas. Apesar da implementação do sistema não ser em uma zona distante das redes de transmissão, em locais isolados, a pesquisa também irá enfatizar e incentivar a aplicação da tecnologia nestes tipos de localidades.

A partir desse sistema será analisado o impacto na conta de energia e

posteriormente analisar qual foi a influência no faturamento da residência, pois mesmo que seja mínimo para um protótipo é possível verificar utilizando uma estimativa para uma planta de maior potência instalada.

2 | METODOLOGIA

No que tange a metodologia, este estudo é fruto de duas etapas: bibliográfica (pesquisa sobre o estado da arte) e de campo (implementação de um sistema).

A primeira etapa realizada através de consultas em diversas fontes, sendo as principais: livros, artigos de internet, teses, revistas, etc. Através dessa pesquisa será possível adquirir um conhecimento mais aprofundado sobre energia solar com sistema isolado off grid na classe residencial.

A segunda e última etapa - de campo - será realizada através da implementação de um protótipo de um sistema fotovoltaico off grid com seis placas de potência 140 W e um inversor de 3500 W em uma residência.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

O dimensionamento do sistema de placas fotovoltaicas foi dividido em quatro etapas: cálculo do consumo diário, dimensionamento da bateria, dimensionamento de painéis fotovoltaicos e dimensionamento do inversor. Em seguida será comentado detalhes da implementação do projeto.

3.1 Cálculo do consumo diário

A Tabela 01 apresenta as contribuições de cada aparelho elétrico no consumo médio mensal da residência, sem considerar o ar condicionado, ventiladores, banheira com hidromassagem, secador de cabelo e prancha que ficaram alimentados pelo circuito de tomadas do piso L1 conectado na rede da concessionária de energia elétrica.

APARELHOS	QUANTIDADE	POTÊNCIA MÉDIA (WATT)	NÚMERO DE DIAS NO MÊS ESTIMADO	TEMPO MÉDIO DE UTILIZAÇÃO POR DIA	CONSUMO MÉDIO MENSAL (KWh)
Televisor 42"	1	95	30	6	17,10
Lâmpadas LED	32	10	30	2,5	24,00
Geladeira Duplex	1	170	30	10	51,00
Gelágua	1	97	30	6	17,46
Microondas	1	1200	30	1min	0,60
Liquidificador	1	900	15	5min	1,13
Grill	1	1000	30	1min	0,50

Notebook	1	50	30	4	6,00
Máq. de lavar	1	618	8	1	4,94
Celulares	2	4	30	12	2,88
Bomba d'água	1	380	30	15min	2,85
TOTAL					128,46

Tabela 01 - Consumo médio mensal por aparelho do sistema Off- Grid

Fonte: Próprio Autor (2017).

Dividindo o valor do consumo médio mensal pelo número de dias do mês (30), encontramos uma média do consumo diário, por tanto, temos um total consumido de 4,282 kWh.

3.2 Dimensionamento da bateria

Para o dimensionamento serão consideradas baterias utilizadas no projeto de ciclo profundo e com 90% de descarga diária, assim a energia nominal mínima das baterias deve ser:

$$E_{bateria} = \frac{Cmd}{Db} = \frac{4281,97}{0,9} = 4757,74 Wh \quad (1)$$

Em que:

$E_{bateria}$ é a energia nominal mínima das baterias;

Cmd é o consumo médio diário;

Db é a descarga diária da bateria.

As baterias utilizadas possuem tensão nominal de 12 Vcc e com capacidade de 170 Ah (facilmente encontradas no mercado), tem-se que sua capacidade será dada por:

$$C = \frac{Cmd}{Vcc} = \frac{4757,74}{12} = 396,48 Ah \quad (2)$$

Em que:

C é a capacidade da (s) baterias;

Cmd é o consumo médio diário;

Vcc é a tensão nominal da (s) baterias.

Aproximando a descarga diária (90%) da bateria em 356,83 horas, a partir de uma simples regra de três temos que a taxa de descarga completa se dará em aproximadamente 396 horas. Será necessária três baterias do tipo C100 com 170 Ah de capacidade, ou melhor, a bateria Estacionária Freedom, modelo DF2500 com capacidade de 170 Ah, vai atender bem às nossas necessidades, seu valor de mercado é aproximadamente R\$ 480,00.

3.3 Dimensionamento dos painéis fotovoltaicos

Segundo Rocha Filho (2016) os altos índices de irradiação solar diária, com valor médio de 5,4 kWh/m² durante os dias de experimentos (9, 20 e 22 de junho de 2016), na cidade de Fortaleza, de latitude -3,74°, contribuíram para a obtenção de valores consideráveis de ganho. O valor utilizado como referência no cálculos será de 5,4 kWh/m², portanto a potência mínima do sistema, sem levar em consideração as perdas, que deve ser suficiente para suprir o consumo médio diário neste mês, pode ser calculada:

$$P = \frac{C_{md}}{G} = \frac{4281,97}{5,4} = 792,96 \text{ W} \quad (3)$$

Em que:

P é a potência mínima do sistema;

C_{md} é o consumo médio diário;

G é a irradiância média do local.

Aproximando o total de perdas nos cabeamentos em 1,5%, perdas na conversão de energia na bateria em 3% e perdas por desajuste de 1%, tem-se que a potência mínima necessária será:

$$P_n = \frac{P}{P_e} = \frac{792,96}{(1-0,015)(1-0,02)(1-0,01)} = 838,31 \text{ W} \quad (4)$$

Em que:

P_n é a potência necessária do sistema;

P_e é a perda de energia no sistema (cabeamento, Conversão e desajuste).

Foram adquiridas seis placas de 140 watts para suprir a potência necessária considerando as perdas. O painel solar adquirido foi de tecnologia policristalino de 140 W, foi uma boa alternativa encontrada para a residência, cada placa tem valor de mercado em torno de R\$ 452,00 por unidade.

3.4 Dimensionamento do inversor

Para o inversor será considerado a soma das potência das cargas CA do sistema Off-Grid, que possui valor de 4,5 kW (ver tabela 03), no entanto, o sistema dificilmente vai ficar com plena carga, portanto levando em consideração a potência média do sistema mais 20%, resulta em um valor de 494,4 W. O inversor de 3,5 kW do fabricante Reliable Eletronic é necessário para atender o sistema autônomo de acordo com o funcionamento dos equipamento da residência.

3.5 Tarifa cobrada pela concessionária de energia elétrica

A ENEL cobra o valor de 0,7409 por kWh na cidade de Fortaleza-CE (sem considerar os encargos), assim podemos calcular o valor médio da conta do nosso protótipo residencial:

$$V_{\text{médio}} = T_a \times C_p = 0,7409 \times 128,46 = \text{R\$ } 95,18 \quad (5)$$

Em que:

$V_{\text{médio}}$ é o valor médio da conta do protótipo em R\$

T_a é o valor da tarifa da localidade

C_p é o valor do consumo do protótipo

3.6 Implementação do projeto

3.6.1 Orçamento

O custo do projeto proposto saiu por um valor de R\$ 6.969,80 conforme orçamento da tabela 02. O valor mais elevado unitário foi do inversor, custando a quantia de R\$ 1.567,00 seguidos pelas baterias e módulos.

Quantidade	Descrição dos Equipamentos	Valor unitário (R\$)	Valor Total (R\$)	Empresa
06 unidades	Módulos Fotovoltaicos de 140 W	452,00	2.712,00	Solar
01 unidade	Inversor central com potência de 3,5 kW	1.567,00	1.567,00	Reliable Electric Power Store
03 unidades	Baterias estacionárias	600,00	1.800,00	Medeiros Comercial
02 unidades	Controlador de carga	32,00	64,00	Solar
140 metros	Cabo fotovoltaico com espessura de 4 mm	217,00	280,00	Apiguana
2 unidades	Estrutura de alumínio para fixação em telhados (6 m)	60,00	120,00	Aluminense
30 unidades	Parafusos para fixação da estrutura metálica	1,36	40,80	Apiguana
01 unidade	Eletroduto rígido (6 m)	30,00	30,00	Apiguana
TOTAL R\$:		6.613,80		

Tabela 02 – Orçamento do projeto off-grid do projeto proposto

Fonte: Próprio Autor (2017).

Foi feita uma cotação para um sistema on-grid utilizando como referência os

mesmos fabricantes no projeto proposto. Foi retirado do orçamento as baterias e alterado o inversor de sistema off-grid para um inversor de sistema on-grid com selo de qualidade exigido pela concessionária de energia elétrica, conforme a tabela 03.

Quantidade	Descrição dos Equipamentos	Valor unitário (R\$)	Valor Total (R\$)	Empresa
06 unidades	Módulos Fotovoltaicos de 140 W	452,00	2.712,00	Solar
01 unidade	Inversor central com potência de 3,5 kW (com selo de qualidade)	6.600,00	6.600,00	Reliable Electric Power Store
02 unidades	Controlador de carga	32,00	64,00	Solar
140 metros	Cabo fotovoltaico com espessura de 4 mm	217,00	280,00	Apiguana
2 unidades	Estrutura de alumínio para fixação em telhados (6 m)	60,00	120,00	Aluminense
30 unidades	Parafusos para fixação da estrutura metálica	1,36	40,80	Apiguana
01 unidade	Eletroduto rígido (6 m)	30,00	30,00	Apiguana
TOTAL R\$:			9.846,80	

Tabela 03 – Orçamento para um sistema On-Grid

Fonte: Autoria própria (2017).

Foi comparado também por meio de artigos e orçamentos de empresas especializadas o custo do projeto proposto no presente trabalho. Os orçamentos encontrados se concentraram em analisar custos de aquisição e instalação do sistema fotovoltaico em território brasileiro, já o proposto neste trabalho apenas o inversor foi adquirido fora do Brasil. Os orçamentos analisados referem-se aos custos de instalação de sistemas off-grid e on-grid, conforme mostram as tabelas 04 e 05.

Empresa	Custo do sistema – R\$
A	13.400,00
B	19.990,00
C	19.590,00
Média	17.660,00

Tabela 04 - Custo do sistema Fotovoltaico On-grid

Fonte: Boso et. al. (2015).

Empresa	Custo do sistema – R\$
A	29.905,00
B	26.261,00
Média	28.083,00

Tabela 05 - Custo do sistema Fotovoltaico Residencial Off-grid

Fonte: Boso et. al. (2015).

3.6.2 Diagrama de ligação

A figura 01 mostra o diagrama de ligação do sistema off-grid, com dois conjuntos de painéis ligados em paralelo com 12 Vcc, contendo 6 painéis de 140 W de tecnologia policristalino, 3 baterias de 170 Ah, 2 controladores de carga de 40 A e um inversor de 3,5 kW de potência.

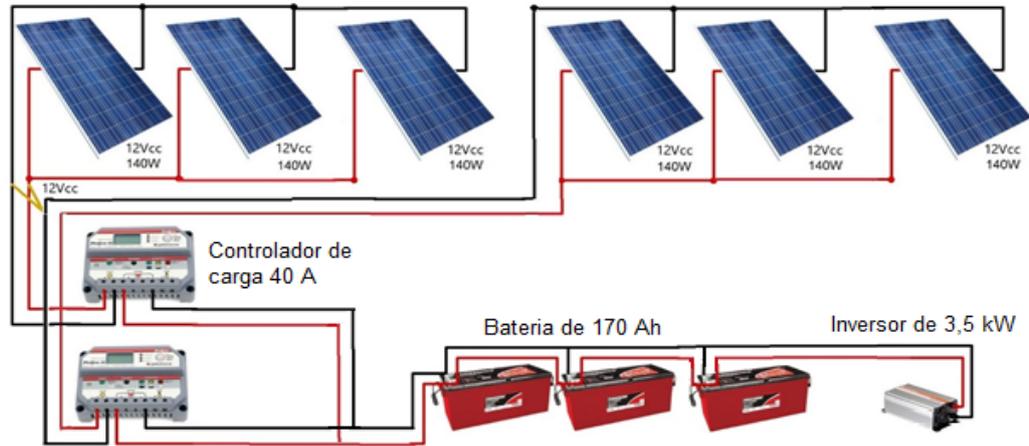


Figura 01 - Diagrama de ligação dos painéis fotovoltaicos em paralelo 12 Vcc

Fonte: Autoria própria (2017).

3.6.3 Localização

Os painéis ficaram a uma altura de 14 metros do solo, localizado na coordenada $3^{\circ}42'18.2''S$ $38^{\circ}35'05.3''W$, virado para a direção oeste, conforme figura 02. O ideal seria que os painéis ficassem para direção norte. O local possui boa ventilação natural, ajudando no resfriamento do painel, assim melhorando a eficiência dos módulos.

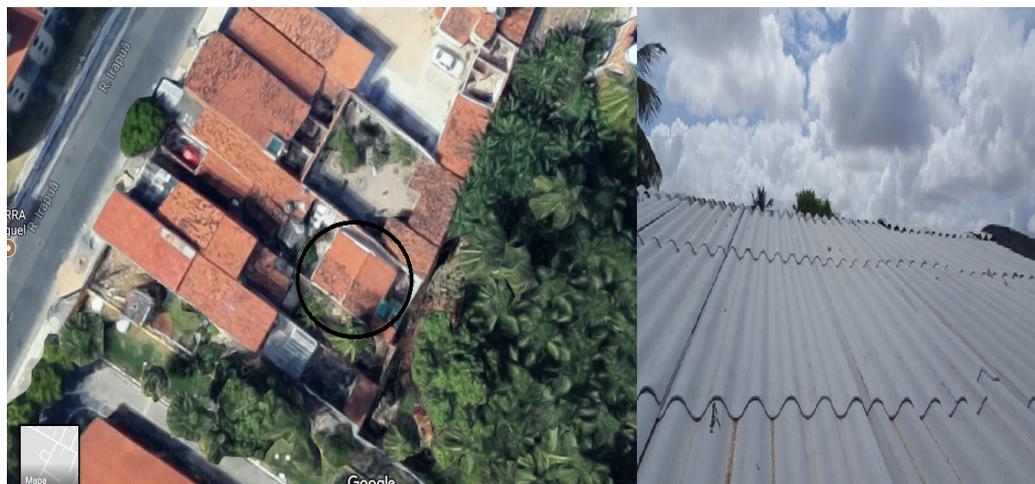


Figura 02 - Vista superior do telhado da residência

Fonte: Google maps/Próprio Autor (2017).

3.6.4 Detalhes da estrutura

A figura 03 mostra o quadro de distribuição da residência e as divisões dos circuitos do sistema off-grid e a rede da distribuidora de energia elétrica. Na parte superior ficou os circuitos correspondentes ao sistema autônomo divididos na seguinte forma: Térreo tomadas, térreo iluminação, L2 iluminação, L2 tomadas, L1 iluminação e L1 bomba de água, Todos os disjuntores dos circuitos de 16 A e o geral de 25 A.

Já no barramento da concessionária ficou ligado o circuito de tomadas do piso L1 com os seguintes aparelhos conectados: Ar condicionado, secador de cabelo, prancha e banheira.

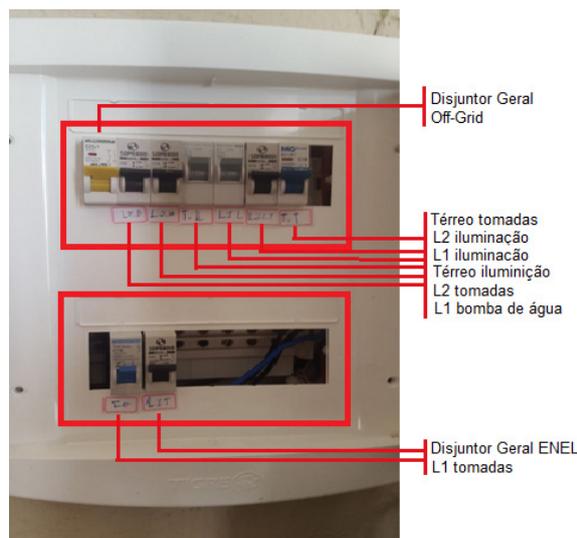


Figura 03 - Quadro de distribuição dos circuitos

Fonte: Próprio Autor (2017).

Foi feita uma adaptação na altura do suporte dos painéis para fixação no telhado para melhor aproveitamento da ventilação natural do local. A figura 04 mostra a adaptação feita no suporte dos painéis que ficou a uma altura de 10 cm do telhado.



Figura 04 - Adaptação da altura do suporte do painel para fixação no telhado

Fonte: Próprio Autor (2017).

3.6.5 Sistema implementado

O sistema foi implementado com sucesso conforme a figura 05. Algumas cargas do sistema off-grid foram ligadas e o sistema de comportou normalmente conforme previsto no projeto. O inversor suporta uma corrente de 16 A na saída CA e uma tensão de 220 Vca e uma corrente contínua de 291 A com entrada 12 Vcc, atendendo bem as especificações projetadas.



Figura 05 - Painéis fixados no telhado

Fonte: Próprio Autor (2017).

Para realizar o teste no sistema foram ligadas algumas das cargas do sistema autônomo para medição da corrente CA com o alicate amperímetro, o valor máximo registrado foi de 3,2 A, conforme mostra a figura 06 abaixo.



Figura 06 - Medição da corrente da saída CA do sistema

Fonte: Próprio Autor (2017).

Com as baterias carregadas o display do inversor registrou uma tensão de entrada de 14 Vcc e uma tensão de saída de 223 Vca, conforme a figura 07.



Figura 07 - Display do inversor

Fonte: Próprio Autor (2017).

Ao observar, ainda na tabela 06, apenas a economia acumulada durante um período de 6 anos (R\$ 1.142,16 x 6), é possível identificar um valor total de R\$ 6.852,96, ou seja, já é R\$ 239,16 superior ao custo total da instalação do sistema de geração solar. Portanto, a partir de, aproximadamente, 5,8 anos o sistema já estará totalmente pago e gerando uma economia anual de R\$ 1.142,16.

Anos	Investimento	Economia Fatura Energia Elétrica	Fluxo de Caixa	Payback descontado
0	-R\$ 6.613,80		-R\$ 6.613,80	-R\$ 6.613,80
1		R\$ 1.142,16	R\$ 1.142,16	-R\$ 5.471,64
2		R\$ 1.142,16	R\$ 1.142,16	-R\$ 4.329,48
3		R\$ 1.142,16	R\$ 1.142,16	-R\$ 3.187,32
4		R\$ 1.142,16	R\$ 1.142,16	-R\$ 2.045,16
5		R\$ 1.142,16	R\$ 1.142,16	-R\$ 903,00
6		R\$ 1.142,16	R\$ 1.142,16	R\$ 239,16

Tabela 06 - Fluxo de caixa projetado

Fonte: Próprio Autor (2017).

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho mostrou-se a viabilidade econômica da instalação de painéis de captação de energia solar para abastecimento residencial no município de Fortaleza, visto que, o tempo de retorno financeiro que o sistema fotovoltaico off-grid teria é de 6 anos, ou seja, a partir deste tempo o investimento inicial do projeto proposto seria completamente quitado. A energia solar demonstrou-se eficiente e de utilização compatível com o clima da cidade. A “Morada do Sol” possui alta incidência de irradiação solar e nebulosidade, geralmente, pequena o que aumenta a produtividade energética e garante que se tenha produção satisfatória de energia de origem solar

durante a maior parte do ano.

Foi realizada uma simulação caso o sistema fosse on-grid e o resultado foi uma cotação mais cara e com um payback de 9 anos, devido principalmente o custo elevado do inversor homologado, exigido pela distribuidora para integração a sua rede elétrica. Também foi feito uma busca em artigos e empresas especializadas e o menor custo encontrado foi da empresa A de R\$ 13.400,00 e da empresa B de 26.261,00 para o sistema on-grid e off-grid respectivamente.

Portanto, o estudo de caso evidenciou que, com correto dimensionamento, o Sistema Fotovoltaico implementado gera uma economia de 128,46 kWh no consumo de energia elétrica por mês, conforme mostrado na tabela 03, que representará uma economia de aproximada de R\$ 95,18/mês (noventa e cinco reais e dezoito centavos), conforme foi mostrado na equação 6, representando um valor de R\$ 1.142,16 (Um mil, cento e quarenta e dois reais e dezesseis centavos) por ano, podendo variar dependendo das tarifas contratadas com a concessionária local (ENEL) para fornecimento de energia. Vale salientar que este trabalho utiliza apenas dados de irradiação média tirados de outros trabalhos e de consulta no site da Funceme.

5 | SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, dando margem para estudos de outras tecnologias de captação da energia do sol, como a termoconvenção, que para zonas quentes e de clima semiárido, como no caso da zona urbana de Fortaleza, também mostram-se como alternativa para produção de energia, podendo ser implementadas principalmente em períodos longos de estiagem nas regiões das hidroelétricas, diminuindo maiores gastos com energia e contribuindo para evitar crises energéticas locais.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E.; LANA, L. T. C.; DIAS, F. C. L. S.; ROSA, A. C.; SANTO, O. C. E.; SACRAMENTO, T. C. B.; BRAZ, K. T. M. Energia Solar Fotovoltaica: Revisão Bibliográfica. **Engenharia Online**. v. 1, n. 2, 2015.

BOSO, A. N. M. R.; GABRIEL, C. P. C.; FILHO, L. R. A. G.; Análise de Custos sistemas Fotovoltaicos On-Grid e Off-Grid no Brasil. **Revista Científica ANAP Brasil**, v. 8, n. 12, 2015, p. 57-66.

CUORE, Raul Enrique. **Fontes de energia renováveis e seus principais benefícios para a humanidade**. 2009. Disponível em: <<https://www.webartigos.com/artigos/fontes-de-energia-renovaveis-e-seus-principais-beneficios-para-a-humanidade/21159>>. Acesso em: 03 set. 2017.

GALDINO, Marco A. E. et al. O Contexto das Energias Renováveis no Brasil. **Revista da Direng**, 2002. Disponível em: <<http://www.cresesb.cepel.br/publicacoes/download/Direng.pdf>>. Acesso em: 02 set. 2017.

MARKVART, Tom; CASTAÑER, Luis. **Practical Handbook Off Photovoltaics: Fundamentals and**

Applications. Londres: Elsevier, 2003.

PACHECO, F. **Energias Renováveis: breves Conceitos**. Conjuntura e Planejamento, Salvador: SEI, n.149, Out. 2006.

PALZ, Wolfgang. **Energia Solar e Fontes Alternativas**. São Paulo: Hemus, 2002.

ROCHA FILHO, J. I. C. **Sistema de seguimento solar de um eixo com diferentes estratégias de seguimento para módulos fotovoltaicos**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Ceará. 113F, 2016.

RECRIAÇÃO DO EXPERIMENTO DE HERTZ

Camila Alice Silva Santos

Centro Universitário do Vale do Ipojuca
Caruaru – PE

Cláudia Timóteo de Oliveira Rufino

Centro Universitário do Vale do Ipojuca
Caruaru – PE

Denikson Figueiredo de Vasconcelos

Centro Universitário do Vale do Ipojuca
Caruaru – PE

Ericveiber Lima Dias Clemente

Centro Universitário do Vale do Ipojuca
Caruaru – PE

Gustavo Henrique Mathias de Lima

Centro Universitário do Vale do Ipojuca
Caruaru – PE

RESUMO: O presente artigo trata da recriação de um experimento realizado no século XIX, que foi o precursor de uma revolução tecnológica, permitindo que hoje se tenha grande acesso à transmissão de comunicação, facilitada pelo sinal de rádio e pela internet. A recriação desse experimento conta com ferramentas e dispositivos atuais e de fácil aquisição, com os quais obteve-se o mesmo resultado do experimento original: a comprovação da existência das ondas eletromagnéticas, teorizadas por Maxwell e comprovadas no experimento demonstrado por Hertz.

PALAVRAS-CHAVE: Eletromagnetismo, Ondas Eletromagnéticas, Propagação de Sinal, Experimento de Hertz

ABSTRACT: This article talks about the recreation of an experiment of the nineteenth century, which was the ancestor of a technological revolution, allowing us today to have access to the communication facilitated by the radio signal and the internet. The recreation of this experiment has upgraded tools and devices that are easily available, we arrived the same conclusion of the original experiment: a proof of the presence of the electromagnetic waves. Theorized by Maxwell and proven in the experiment demonstrated here by Hertz.

KEYWORDS: Electromagnetism, Electromagnetic Waves, Signal Propagation, Hertz Experiment

1 | INTRODUÇÃO

Em 1863, um físico escocês chamado James Clark Maxwell (1831-1879) demonstrou, matematicamente, os efeitos produzidos pelos campos elétricos e magnéticos que viajam pelo espaço em ondas transversais, semelhantes às da luz e com a mesma velocidade. Concluiu então que a luz e eletricidade são idênticas em última instância, por serem ondas

eletromagnéticas.

Na realidade, Maxwell reuniu os conhecimentos existentes e descobriu as correlações entre os fenômenos como as Leis de Gauss, para a eletricidade e para o magnetismo, a Lei de Ampère generalizada e a Lei de Faraday para a Indução eletromagnética. Porém, durante duas décadas os cientistas da época tentaram a todo custo colocar em prática essas equações, que hoje são conhecidas como as Equações de Maxwell.

As equações de Maxwell são:

Lei de Faraday:

Segundo Hayt (2013), a força eletromotriz, fem, total induzida num circuito fechado é igual a taxa de variação no tempo do fluxo magnético total presente no circuito.

A sua forma matemática integral é dada pela equação 1:

$$\oint_c \vec{E} \cdot d\vec{l} = - \frac{d}{dt} \int_s \vec{B} \cdot d\vec{s} \quad (1)$$

E aplicando o Teorema de Stokes nesta equação, obtemos a equação 4, a Lei de Faraday na forma diferencial:

$$\oint_c \vec{E} \cdot d\vec{l} = \int_s (\nabla \times \vec{E}) \cdot d\vec{s} = - \frac{d}{dt} \int_s \vec{B} \cdot d\vec{s} \quad (2)$$

$$\int_s (\nabla \times \vec{E}) \cdot d\vec{s} = - \int_s \frac{\partial}{\partial t} \vec{B} \cdot d\vec{s} \quad (3)$$

$$\nabla \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (4)$$

Lei de Ampère:

O enunciado dessa lei diz que a integral de linha do campo elétrico, ao longo de um caminho fechado, é igual a corrente envolvida pelo caminho.

A sua forma matemática, na forma integral, é:

$$\oint_c \vec{H} \cdot d\vec{l} = \frac{d}{dt} \int_s D \cdot d\vec{s} + \int_s \vec{j} \cdot d\vec{s} = I \quad (5)$$

O segundo termo, do lado direito da equação da Lei de Ampère, é a corrente de deslocamento, termo proposto por Maxwell para satisfazer a equação da conservação de carga, este termo implica na existência de uma onda eletromagnética.

Aplicando Stokes na Lei de Ampère na forma de integral como na de Faraday, conseguimos obter a forma diferencial:

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (6)$$

Lei de Gauss para campos elétricos:

O enunciado da lei de Gauss para campos elétricos é: A integral de superfície da densidade de fluxo elétrico D , sobre qualquer superfície fechada, é igual à carga contida por esta superfície.

A forma matemática desta Lei, proposta pelo matemático Gauss, na forma de integral é:

$$\oint_S \vec{D} \cdot d\vec{S} = \int_V \rho dv \quad (7)$$

E na forma diferencial:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (8)$$

Lei de Gauss para campos magnéticos:

Estabelece que o fluxo magnético líquido (positivo ou negativo) que emana de qualquer superfície fechada S , no espaço, é sempre zero, isto é, o fluxo magnético não tem fonte, as linhas do campo B não podem ter início ou fim.

Na forma de integral, a equação é:

$$\oint_S \vec{B} \cdot d\vec{S} = 0 \quad (9)$$

E na diferencial:

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (10)$$

As equações de Maxwell além de descreverem o comportamento do campo elétrico e do campo magnético possibilitaram a previsão da existência das ondas eletromagnéticas. Foi baseado nas teorias de Maxwell que Hertz descobriu as ondas de rádio.

Heinrich Rudolf Hertz (1857-1894) foi um físico alemão que desenvolveu diversos estudos e trabalhos na área da eletrodinâmica e, em 1883, começou a estudar as

ondas eletromagnéticas, cuja existência ainda não havia recebido confirmação experimental. Hertz dedicou-se a pesquisar aquelas ondas e percebeu que elas possuíam a mesma velocidade de propagação da luz, mas com comprimento de onda muito maior. Além disso, o cientista detectou a refração, a reflexão e a polarização, todos fenômenos característicos das ondas.

Uma das suas descobertas fundamentais foi realizada durante a aula diante dos estudantes, ao utilizar para demonstração duas bobinas ligadas a faiscadores e notou que enquanto numa das bobinas deflagrava uma faísca, na segunda era deflagrada outra, porém era muito pequena, pouco luminosa e o seu ruído era coberto pelo som da primeira, muito mais forte. Foi desse modo que Hertz descobriu o importante fenômeno das centelhas secundárias e compreendeu que aquelas faíscas elétricas eram consequência de fenômenos eletrodinâmicos que se processavam nas proximidades de circuitos oscilantes com capacitância e auto-indução mínimas. Logo percebeu que tinha diante de si um campo novo: o da criação das ondas eletromagnéticas e a sua propagação à distância.

Hertz continuou as suas experiências, durante cinco anos, utilizando instrumentos sempre mais complexos. O aparelho típico que usava, demonstrado na figura 1, era um oscilador linear (ou dipolo), formado por duas grandes esferas metálicas ligadas por um condutor retilíneo interrompido por um faiscador - constituído por duas esferas metálicas menores. Os dois braços deste oscilador eram ligados aos polos de uma bobina de Ruhmkorff. Quando a bobina gerava uma tensão alta, ocorria uma descarga entre os dois braços do oscilador. Tal descarga era oscilante e Hertz verificou que as oscilações possuíam uma frequência que dependia, unicamente, das características geométricas do oscilador. Era por isso que as faíscas irradiavam no espaço ondas eletromagnéticas de frequência bem determinada. Com isso, Hertz demonstrou na prática a existência das ondas eletromagnéticas previstas por Maxwell.

Foi então que em 1888, Hertz desenvolveu um aparelho emissor de ondas e outro receptor e após uma série de experimentos conseguiu provar a existência das ondas de rádio. Tal descoberta foi o primeiro passo para uma evolução sem precedentes na área da comunicação, pois foi baseado no experimento de Hertz que o físico e inventor italiano Guglielmo Marconi fez a primeira transmissão de informações por rádio e após alguns experimentos em 1901 foi realizada a primeira transmissão de rádio que atravessou o atlântico.

As descobertas de Hertz abriram caminho para o desenvolvimento das tecnologias de radares, rádio, televisão, para os modernos Sistemas de Comunicações e para as aplicações de micro-ondas. Como homenagem ao físico, a unidade de medida adotada pelo Sistema Internacional de Unidades (SI) para a frequência das ondas é a unidade hertz (Hz), que significa oscilações por segundo.

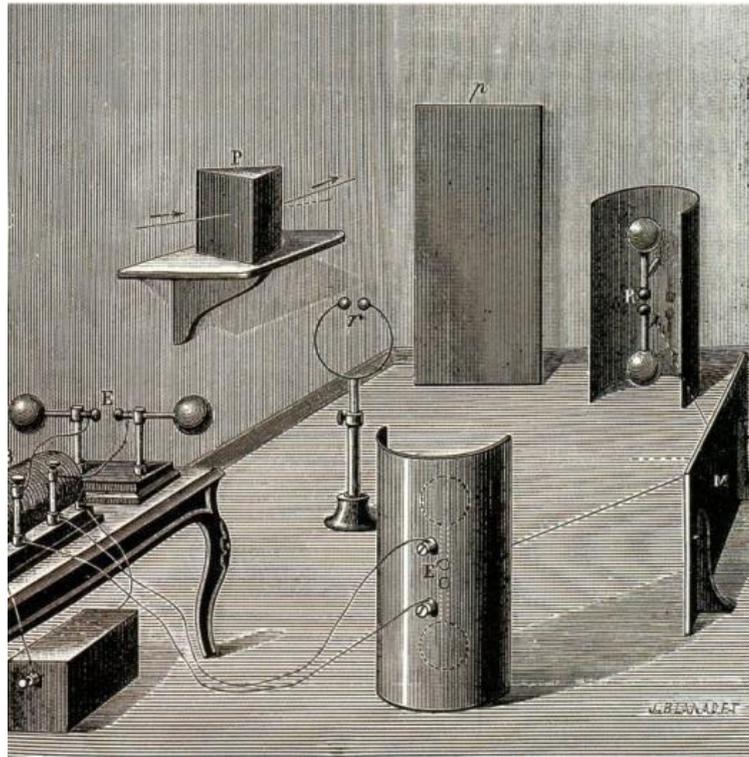


Figura 1 - Representação do experimento realizado por Hertz

Concluiu-se então que as ondas eletromagnéticas são perturbações do meio que não precisam de um material específico para se propagar, podendo ser transmitidas também no vácuo, sendo definida como uma energia que se move à velocidade da luz (300.000 km/s). São formadas pela combinação de campo elétrico e campo magnético que se propagam perpendicularmente pelo espaço, um em relação ao outro e na direção da propagação da energia. As principais características das ondas eletromagnéticas são amplitude, frequência, velocidade de propagação e comprimento de onda. Essas ondas estão presentes na vida de todos os seres através da luz solar e de inúmeros outros tipos de radiação. A energia eletromagnética é emitida por qualquer corpo que possua temperatura acima de zero absoluto (0 Kelvin). Assim, todo corpo com temperatura absoluta acima de zero pode ser considerado como uma fonte de energia eletromagnética.

O experimento em que se baseia esse artigo foi realizado com o intuito de reproduzir o evento realizado por Hertz, porém utilizando dispositivos mais desenvolvidos, menos robustos e didaticamente mais simples para compreensão.

2 | OBJETIVOS

Esse experimento tem como objetivo principal recriar o trabalho do físico Heinrich Hertz, visando comprovar a existência das ondas eletromagnéticas por meio do mesmo princípio que Hertz provou, porém com aparelhos a disposição, de maneira didática e de fácil entendimento.

3 | METODOLOGIA

Originalmente, no projeto desenvolvido por Hertz, foi utilizada uma fonte de alta tensão oscilante, a qual produzia um arco elétrico que perturbava o meio, neste caso o ar, e desta maneira propagava ondas eletromagnéticas que foram percebidas numa segunda haste que não estava fisicamente ligada à primeira.

No experimento apresentado neste trabalho, utilizou-se alguns materiais disponíveis atualmente no mercado com menor dimensão física, porém capazes de gerar tensão suficiente para romper a barreira dielétrica do ar.

Para se conseguir o efeito oscilante, foram construídos capacitores utilizando folhas de alumínio alternadas com folhas de acetato, que após medição no capacímetro obtiveram capacitância de 3,1 nF e 2,9 nF, os quais tem a função de variar a tensão de saída do flyback, estimada em 25kV. Os capacitores foram postos em paralelo para aumentar a capacitância resultante.

Foi utilizado um reator de lâmpada fluorescente (40W), o qual tem a função de reduzir a tensão senoidal de entrada (220V RMS) para 12V e acionar um flyback, o qual funcionará como um transformador e elevará a tensão de saída de 10k a 30kV. Esta tensão de saída é contínua e para ser utilizada no experimento deverá ser acumulada nos capacitores, que por sua vez descarregarão nas hastes do emissor, produzindo uma alta tensão oscilante.

Nas hastes do transmissor e do receptor foram utilizados fios rígidos de cobre com área seccional de 4 mm² e em cada base as hastes ficaram afastadas entre si por uma distância aproximada de 1 cm.

Foram utilizadas palhas de aço nas extremidades das hastes, com a finalidade de aumentar a emissão e a recepção dos sinais.

A figura 2, demonstra o aparato de maneira geral, até a saída dos capacitores.

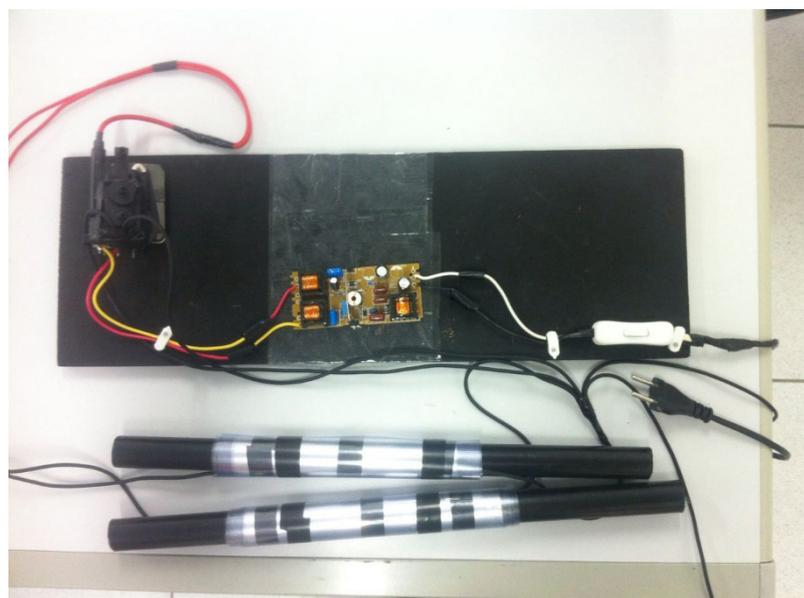


Figura 2 - Experimento de Hertz

4 | RESULTADOS PRELIMINARES

Durante os testes foi comprovada a perturbação do meio através de ondas eletromagnéticas de duas formas: visualmente, pela formação de arco elétrico nas hastes transmissoras, o que também serviu para estimar o nível de tensão de entrada, e também pela medição de diferença de potencial nas hastes receptoras, realizada através de um voltímetro. Devido aos elevados valores de tensão de entrada não foi possível medir com precisão a voltagem aplicada nas hastes transmissoras, de modo que foram utilizados valores estimados.

Tomando como base que o ar seco possui uma rigidez dielétrica na ordem de 3.000.000 V/m e funciona como um isolante até que seja ultrapassada seu valor limite de campo elétrico quando então torna-se um condutor, desse modo foram colocadas entre as hastes transmissoras uma abertura de aproximadamente 1 cm, estimando então que a tensão necessária vencer essa barreira dielétrica e produzir um arco elétrico entre as hastes deverá ser uma tensão em torno de 30kV.

Ao produzir o arco elétrico nas hastes transmissoras, obtive-se nas hastes da base receptora uma tensão contínua, porém muito variável, com medição máxima em torno de 6V, aferida com um voltímetro. Um modelo das hastes usadas nos primeiros experimentos encontra-se demonstrado na figura 3

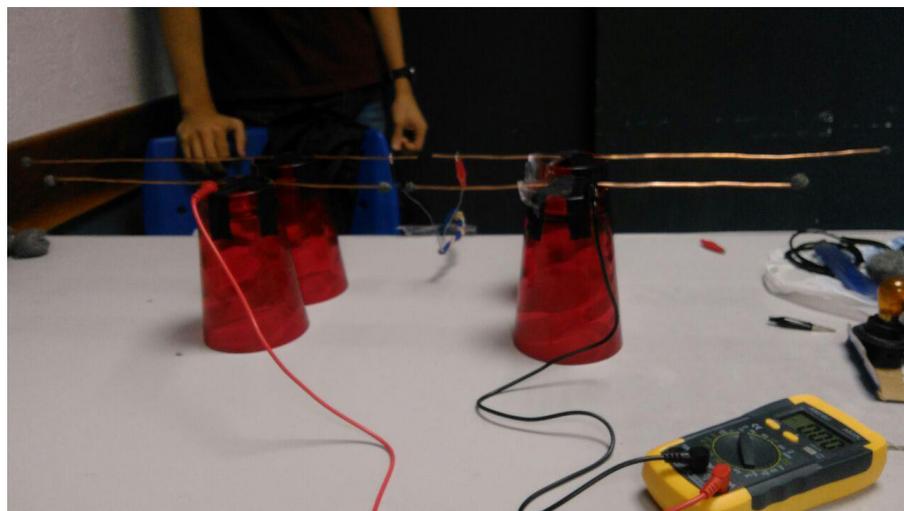


Figura 3 - Estrutura inicial das hastes

Outro resultado interessante observou-se com o uso de palha de aço como amplificador e condutor da recepção de sinal. Através de testes com outros materiais, como lata de alumínio, por exemplo, visando aumentar a eficiência do experimento, foi notado que a palha de aço ofereceu os melhores resultados em termos de níveis de tensão na segunda haste.

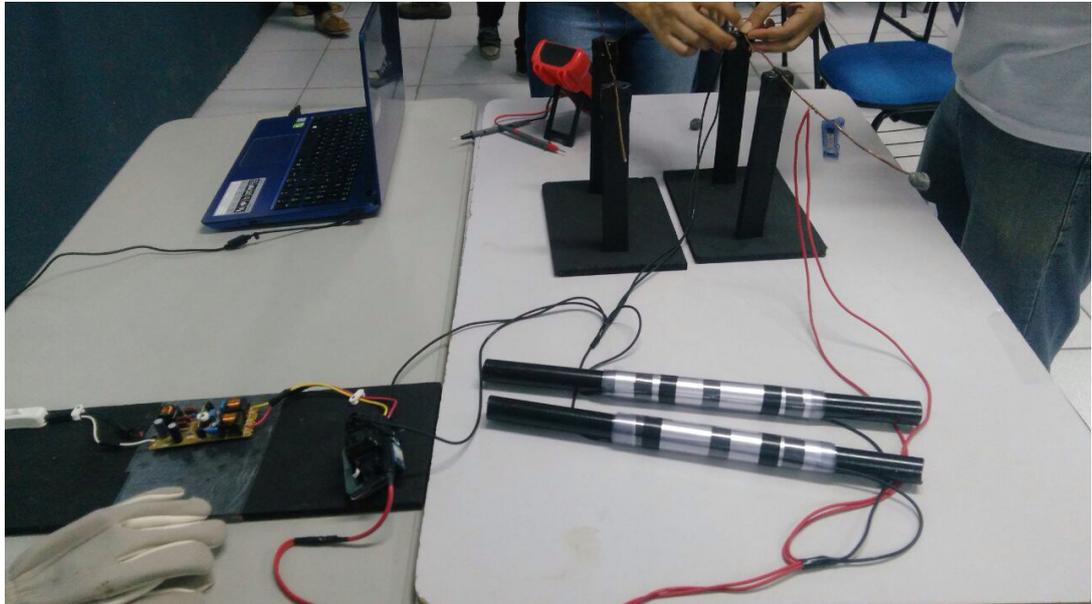


Figura 4 - Preparação para demonstração do Experimento de Hertz

5 | CONCLUSÃO

Após vários testes, foi possível recriar o experimento de Hertz e demonstrar na prática a existência das ondas eletromagnéticas, que eram ditas na teoria de Maxwell, utilizando aparelhos simples e algum conhecimento em física. As melhorias no experimento foram realizadas através de tentativas para deixá-lo mais seguro e eficiente. De todo, o objetivo principal foi alcançado ao comprovar a propagação das ondas eletromagnéticas no ar e recriar o experimento realizado por Hertz, porém modificando os materiais.

REFERÊNCIAS

NOTAROS, Branislav M. **Eletromagnetismo**. – São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2012.

HAYT Jr, William H. e BUCK, John A. **Eletromagnetismo**. 8ª Ed. – Porto Alegre: AMGH Editora Ltda, 2013.

GRIFFITHS, David J., **Eletrodinâmica**, São Paulo: Pearson Education, 3 ed, 2011

UTILIZAÇÃO DA SEQUÊNCIA DE SOLDAGEM PARA CONTROLE DO NÍVEL DE PLANICIDADE DE UM ITEM SOLDADO UTILIZADO EM UM EQUIPAMENTO AGRÍCOLA

Alex Sandro Fausto dos Santos

Faculdades Senai Nadir Dias de Figueiredo, São Paulo.

Eduardo Carlos Mota

Faculdades Senai Nadir Dias de Figueiredo, São Paulo.

RESUMO: Com a competitividade cada vez mais acirrada entre as indústrias é constante a busca das empresas pela redução de custos de fabricação e pelo aumento de produtividade buscando a redução dos tempos de fabricação de seus produtos, redução do índice de não conformidades, otimização em seus processos internos de fabricação, entrega dos produtos na data programada e conseqüentemente a satisfação do seu cliente final. Além de manter a produção atual é comum que as empresas busquem novos produtos para aumentar o seu portfólio de fabricação, o estudo de caso deste trabalho mostra um desenvolvimento feito para atender a demanda de fabricação de um novo item no qual foi proposta desenvolver uma seqüência de soldagem que seja possível controlar o nível de planicidade para os níveis aceitáveis e que não tenham interferência durante a montagem do produto na linha de produção.

PALAVRAS CHAVE: Produtividade, Seqüência de soldagem, Processo de soldagem MAG.

INTRODUÇÃO

É constante a busca das empresas pelo ganho de produtividade, isto para atender a demanda de mercado é exigido cada vez mais que seus fornecedores sejam capazes de fornecer produtos com qualidades que atendam às exigências dos projetos, gerando assim uma melhoria constante nos processos de fabricação e conseqüentemente em toda a cadeia de fornecedores e clientes, que estão envolvidos em um processo produtivo.

Esta exigência se dá devido a necessidade de mercado pois a competitividade é cada vez mais acirrada no qual os clientes finais buscam além da qualidade do produto, preço competitivo e prazo de entrega, este que só será possível se todos os envolvidos no processo cumprirem os seus prazos determinados com eficiência e eficácia necessária para que sejam possíveis alcançar um resultado satisfatório.

Tendo em vista esta necessidade de mercado o presente trabalho visa mostrar o desenvolvimento que foi realizado em uma empresa fabricante de um item para montagem de tratores que passou a fornecer um novo item para o seu principal cliente porém é preciso atentar que entre os critérios exigidos de qualidade, o produto tem que manter um limite de planicidade que após a soldagem não

interfira na montagem final do produto na linha de produção, para isto foi desenvolvido um novo sistema de soldagem do item que garantisse o limite especificado no desenho do produto, após o desenvolvimento deste trabalho foi proposto um desvio para fornecimento do item com o nível de planicidade acima do especificado no projeto de fabricação porém dentro dos limites aceitáveis para montagem no produto final.

PROBLEMA

Uma empresa fabricante de itens soldados no qual tem o seu fornecimento para o segmento agrícola passou a fornecer um novo item que é utilizado para montagem de cabines de tratores para um cliente multinacional do segmento agrícola. Este mesmo item também era fabricado em uma empresa concorrente.

No início o item foi fornecido também em paralelo por um determinado período por uma empresa concorrente, e que gradativamente perdeu a produção do item no qual após a fase experimental a empresa atual passou a fornecer 100% do item. Durante a fase de desenvolvimento foram levantadas informalmente informações sobre o processo de fabricação do produto feito no concorrente, um dos pontos críticos do item era o sistema de desempenho que era utilizado pelo concorrente no qual se dava através da calibração do item feita em uma prensa após o processo de soldagem, visando garantir que o empenamento final não interferisse na montagem do trator na linha de produção, este que era um dos principais problemas de qualidade.

Analisando a peça em toda a sua estrutura foi desenvolvido um sistema de controle de planicidade através da sequência de soldagem, para que fosse possível chegar a uma conclusão foram feitos vários experimentos internos e várias visitas na linha de produção do cliente e as variáveis que afetavam a montagem final do produto, tendo em vista que são vários fornecedores de peças soldadas que são montadas no conjunto final na linha de produção do cliente.

OBJETIVOS

Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo principal garantir a montagem do item soldado na linha de produção evitando parada de linha no cliente final e custos de retrabalho, atender o limite especificado de planicidade do item solicitado em desenho de 3mm e caso não seja possível atender à exigência do projeto propor ao cliente um desvio ou alteração do limite de empenamento isto baseado em teste realizados durante a soldagem do item produção, isto através do desenvolvimento de uma sequência de soldagem e padronização da soldagem e propor um limite de aceitação de planicidade no qual possa ser solicitado ao cliente que conceda um desvio para

fornecimento do item soldado, isto sem comprometer o desenvolvimento do produto em campo, garantindo assim que todas as variáveis de soldagem possam atender as especificações do projeto.

O metal base utilizado é o ASTM A 572 GR – 50 com espessura de 12,7mm e ASTM A 516 GR 70 com espessura de 75mm, o processo de soldagem é o processo *GWAW*.

ESTUDO DE CASO

Visando o aumento em seu portfólio uma empresa fabricante de equipamentos para a indústria agrícola passou a fornecer um novo item soldado que é utilizado na montagem de cabines para tratores de uma multinacional fabricante de equipamentos agrícolas.

Todas as etapas de fabricação são feitas internamente sendo terceirizada apenas a operação de pintura, o item é fabricado com a utilização do aço ASTM A 572 GR em toda a sua estrutura e o aço ASTM A516 nos blocos, a soldagem é feita praticamente em todo o contorno da peça tendo em comprimento total de 8.500 mm de solda sendo praticamente 7.960mm de solda com a dimensão da perna de solda de 8 mm e 540 mm com a dimensão da perna de soldagem de 5mm.

DISPOSITIVO DE SOLDAGEM

Para montagem do item foi fabricado juntamente com um fornecedor externo um dispositivo de montagem e soldagem, os pontos principais que foram estudados foram os travamentos das peças, tendo em vista que por se tratar de uma operação manual o dispositivo deveria garantir a qualidade e atender a demanda de produção, possibilitando o menor nível possível de movimentação do soldador através de uma quantidade menor possível de grampos de fixação ou travas para montagem do item.

SEQUÊNCIA DE MONTAGEM

Após vários experimentos e levantamentos de tempos foi desenvolvida uma folha de métodos para padronizar a sequência de montagem do item, isto para evitar que a metodologia de montagem ficasse apenas por conta da experiência do soldador e também para padronizar a seqüência de montagem, para definição desta seqüência foram levadas em considerações aspectos como movimentação do soldador e do operador, layout do box de trabalho, abastecimento de materiais e travamento do item isto que para alguns componentes é feito a operação de ponteamento antes do início da soldagem visando minimizar o nível de empenamento.

Visando garantir a qualidade da soldagem, bem como padronizar os parâmetros

utilizados foi feita a qualificação do procedimento de soldagem e dos soldadores envolvidos na soldagem do produto, o objetivo era garantir a eficácia da solda além de manter arquivado dados sobre a soldagem do piso grade, isto devido ao fato de que as visitas de acompanhamento do cliente durante a fase inicial do projeto eram constantes e sempre eram solicitadas dados documentos e relatórios de ensaios relacionados a soldagem do produto, todas os itens analisados eram baseados nas normas de fabricação que foram enviadas pelo cliente.

O procedimento de soldagem foi qualificado conforme a norma AWS D1.1 / M2010, o ensaio de qualificação foi o de macrografia isto pelo fato das juntas soldadas do item serem juntas em ângulo T e Sobreposta e estarem de acordo com a norma do cliente.

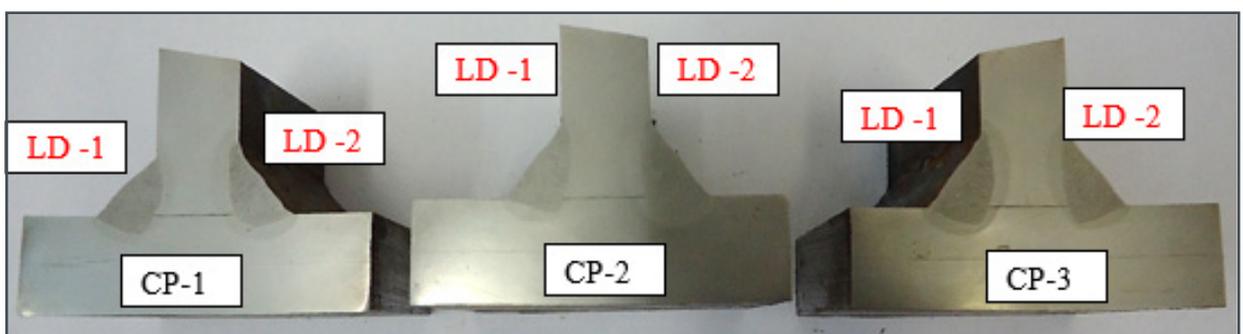


Figura: Corpo de prova após preparação

QUALIFICAÇÃO DO SOLDADOR

As qualificações de todos os soldadores são feitas pelo ensaio de fratura conforme a norma AWS D1. 1/M2010, o escopo do corpo de prova do soldador é mostrado na figura abaixo, para isto foi criado um procedimento de qualificação e de contratação de soldadores.

A validade da qualificação dos soldadores é feita semestralmente, e para os soldadores iniciantes a empresa se reserva ao direito de qualificar os seus soldadores com período de até 90 dias que é quando passa o período de experiência do soldador, durante este período os soldadores só podem soldar itens considerados de baixa complexidade, para isto foi relacionado em lista técnica e fornecido para os líderes de produção.

SOLDAGEM DO ITEM

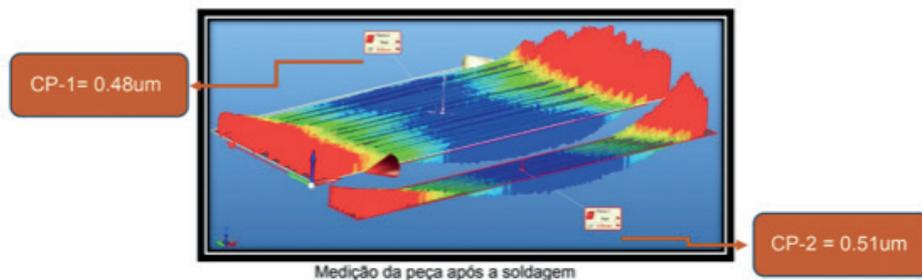
Durante o processo de desenvolvimento da seqüência de soldagem do item alguns pontos foram levados em consideração isto para conciliar o tempo de produção e a qualidade do produto, pontos como o tempo de soldagem, movimentação do soldador para deposição do cordão de soldagem, abastecimento de materiais próximos a

região do dispositivo, são pontos importantes que causam impacto direto na produção diária tendo em vista que a demanda de produção mensal do item gira em torno de 160 peças uma média mensal de 8 peças diárias que são fabricadas em três turnos. Durante a soldagem do item era anotado a sequência de soldagem e em seguida feito as medições, com o resultado do relatório de medição era feito um novo estudo traçado uma nova sequência e feito a medição novamente, um agravante era que este desenvolvimento foi feito juntamente com a produção do item, pois era preciso garantir a entrega dos produtos e evitar a parada de linha do cliente e conseqüentemente muitas por atraso, por se tratar de novo item e considerando o critério de qualidade exigido pelo cliente foi acertado um período experimental entre cliente e fornecedor. Após vários experimentos realizados percebeu-se uma melhora no nível de empenamento e uma estabilização dos resultados isto depois de ser adotado a seqüência de soldagem com a deposição de cordões do centro da junta para fora e sempre com cordões cruzados e intercalados próximos uns dos outros, isto para evitar a soldagem em regiões a temperatura ambiente e consideradas frias, pelo fato que devido à dimensão da peça não era feito um pré-aquecimento antes da operação de soldagem. Com a exploração do equipamento conhecido como braço, foram soldados alguns corpos de prova e anotados todos os parâmetros utilizados, o objetivo era visualizar o item antes e depois da soldagem, percebeu-se após algumas peças que foram medidas estavam côncavas e que após a soldagem as peças sofriam um abaulamento conforme mostrado nas ilustrações abaixo. A seguir são mostrados nas figuras 40, 41 corpos de prova que foram medidos antes da soldagem e após a soldagem e a variação encontrada após a deposição do calor. Abaixo mostra um modelo do corpo de prova soldado nas mesmas condições do item, com as dimensões de 12,7 x 150 x 320 mm, na mesma posição de soldagem e com os mesmos parâmetros, o objetivo é simular a situação real de soldagem, para ter uma visão do empenamento causado após a soldagem.



Figura: Corpo de prova para medição

Medição da peça apenas ponteadada



Fonte: Braço de medição tridimensional

	Na medida nominal
	Acima da tolerância
	Fora da nominal mas dentro da tolerância (+)
	Fora da tolerância
	Fora da nominal mas dentro da tolerância (-)

Figura: Guia auxiliar para análise dos resultados de medição

Com algumas medições feitas antes da soldagem foi constatado que a peça estava convexa região demonstrada através da cor vermelha e após a soldagem acontecia um efeito de abaulamento causando uma contração angular.

Os resultados encontrados durante os experimentos serviram para se ter uma base de como o item ficaria após soldado isto com os parâmetros de soldagem já pré definidos, foram levados em consideração todas as variáveis entre soldar o corpo de prova e soldar o item no dispositivo. Um dos pontos importantes destes experimentos que foram feitos é que em todos os corpos de provas que foram medidos apresentaram um abaulamento após a soldagem o que conforme mencionado na literatura é comum para juntas em ângulo. Através dos resultados encontrados com a soldagem dos corpos de prova conseguiu-se entender algumas variações que aconteciam na peça soldada, o mesmo efeito de abaulamento do centro da peça e conseqüentemente um aumento das cotas relacionadas a planicidade das pontas e o centro.

Após algumas análises feitas determinou-se uma pré-deformação na peça que deveria ser feita em um ponto determinado, a medida da pré-deformação foi conseguida através de vários experimentos feitos durante o processo de acompanhamento do item, o ponto correto em que a deformação deveria acontecer e a seqüência de soldagem utilizada foram disponibilizadas através da elaboração de um mapa de soldagem, que foi disponibilizado aos soldadores bem como juntamente com treinamentos.

Após a deformação feita no item foi melhorado significativamente o nível de empenamento conforme medições realizadas.

É difícil prever o quanto um item pode sofrer distorções durante a soldagem, principalmente quando passa por várias etapas anteriores como corte do metal base no processo laser, transporte feito por empilhadeiras e armazenamento das chapas em um cavalete até a operação e transporte final feito por uma talha para montagem no

dispositivo. Foram feitas algumas medições com a peça apenas pontuada, isto para ter como base o nível que se encontrava a planicidade, a figura abaixo ilustra o nível de empenamento antes da soldagem, através dos relatórios apresentados é possível verificar a variação que já existe no item mesmo antes da operação de soldagem, conforme mencionado anteriormente esta é uma deformação prevista devido as várias etapas do processo de fabricação que antecede a etapa de soldagem e, até mesmo outras etapas com o transporte feito para a pintura e a entrega do cliente final que é feita por vias terrestre, apesar do item possuir uma embalagem especial para o seu armazenamento durante o transporte.

Plano 16 - PLANICIDADE							Leituras:30.
	Encontrado	Especificado	Desvio	Tol mín	Tol máx	Fora Tol	
Planicidade	7,39mm		7,39mm	0,00mm	3,00mm	4,39mm	

Plano 16 - PLANICIDADE							Leituras:30.
	Encontrado	Especificado	Desvio	Tol mín	Tol máx	Fora Tol	
Planicidade	5,11mm		5,11mm	0,00mm	3,00mm	2,11mm	

Plano 16 - PLANICIDADE							Leituras:30.
	Encontrado	Especificado	Desvio	Tol mín	Tol máx	Fora Tol	
Planicidade	2,81mm		2,81mm	0,00mm	3,00mm	0,00mm	

Dados da medição tridimensional da peça pontuada

Conforme mostrado tabela acima já existe a variação no empenamento do item, pelas medições que foram feitas as peças estavam sempre com variação na planicidade e sempre convexa, baseado nesta análise foi feita a pré-deformação do item, isto devido ao efeito do abaulamento causado pela soldagem. As mesmas peças foram medidas antes e depois da soldagem, este experimento serviu também como análise para uma avaliação de seqüência de soldagem que estava sendo utilizada, conforma mostrado na tabela abaixo os resultados encontrados.

Plano 16 - PLANICIDADE							Leituras:30.
	Encontrado	Especificado	Desvio	Tol mín	Tol máx	Fora Tol	
Planicidade	7,39mm		7,39mm	0,00mm	3,00mm	4,39mm	

Cota 06							Leituras:30.
	Encontrado	Especificado	Desvio	Tol mín	Tol máx	Fora Tol	
Planicidade	4,34mm		4,34mm	0,00mm	3,00mm	1,34mm	

Figura: Dados da medição comparativa após a soldagem

A figura mostra a variação de empenamento após a peça soldada utilizando a seqüência que estava sendo testado, o resultado final foi diferença de 3,05mm na

redução do nível de empenamento.

Na figura abaixo mais um exemplo de medição após a soldagem da peça.

Plano 16 - PLANICIDADE		Leituras:30.				
	Encontrado	Especificado	Desvio	Tol mín	Tol máx	Fora Tol
Planicidade	2.81mm		2.81mm	0,00mm	3,00mm	0,00mm

Cota 06		Leituras:30.				
	Encontrado	Especificado	Desvio	Tol mín	Tol máx	Fora Tol
Planicidade	3.77mm		3.77mm	0,00mm	3,00mm	0,77mm

Figura: Medição comparativa após a soldagem

Conforme mostrado na tabela acima, o item em sua forma original estava dentro da tolerância máxima exigida do limite de planicidade e após a soldagem não conseguiu manter o limite de aprovação, porém não houve muita variação no limite de empenamento do item.

Com uma seqüência de soldagem padronizada, e com a medição diária dos produtos foi possível observar o quanto havia de variação no nível de planicidade do item, outro ponto que ficou claro com as medições diárias foram que algumas peças do dispositivo precisavam ser trocadas pois não estavam suportando o calor gerado na soldagem e a contração que a peça causava no dispositivo, chegou-se a esta conclusão devido a algumas variações observadas após as medições diárias.

As tabelas abaixo mostram os resultados das medições feitas nos últimos sete meses e que serão mostrados na seqüência no gráfico -1.

Data	Planicidade (mm)	Data	Planicidade (mm)	Data	Planicidade (mm)		
04/fev	3,85	05/mar	7,96	01/abr	5,49		
05/fev	5,78	06/mar	3,74	02/abr	6,78		
06/fev	4,88	07/mar	4,15	03/abr	5,48		
07/fev	4,62	08/mar	7,02	04/abr	10,02		
08/fev	4	10/mar	4,83	05/abr	4,58		
10/fev	9,36	11/mar	3	11/abr	4,65		
11/fev	5,48	12/mar	4,73	13/abr	6,33		
12/fev	5,25	13/mar	5,65	15/abr	3,38		
13/fev	4,95	14/mar	5,35	16/abr	5,02		
14/fev	5,64	15/mar	4,67	22/abr	5,8		
15/fev	3,86	17/mar	3,36	Média das medições= 5,7			
17/fev	6,62	18/mar	7,25				
18/fev	7,32	19/mar	8,38				
19/fev	5,12	20/mar	6,05				
20/fev	7,59	21/mar	2,97				
21/fev	5,59	22/mar	4,18				
22/fev	8,84	Média das medições = 5,2				Desvio Padrão das medições = 1,77	
24/fev	6,01						
25/fev	5,35						
26/fev	4,62						
27/fev	6,19						
28/fev	4,27						
Média das medições= 5,6		Desvio Padrão das medições = 1,71					
Desvio Padrão das medições = 1,49							

Figura: Dados da planicidade de fevereiro a abril

Data	Planicidade (mm)	Data	Planicidade (mm)	Data	Planicidade (mm)	Data	Planicidade (mm)
06/mai	6,21	05/jun	6,63	02/jul	5,37	01/ago	5,78
12/mai	7,96	06/jun	6,04	07/jul	5,33	05/ago	5,59
22/mai	4,17	09/jun	6,56	11/jul	5,84	06/ago	6,1
26/mai	5,97	10/jun	6,33	22/jul	5,3	07/ago	5,97
Média das medições = 6,0		11/jun	5,03	22/jul	4,09	08/ago	5,82
		13/jun	4,42	23/jul	4,34	Média das medições = 5,8	
		18/jun	3,29	24/jul	3,77		
		23/jun	3,8	29/jul	5,91		
		25/jun	4,48	31/jul	5,17		
Desvio padrão das medições = 1,55		26/jun	4,62	Média as medições = 5,0		Desvio padrão das medições = 0,19	
		27/jun	3,74	Desvio padrão das medições = 0,76			
		30/jun	5,25				
		Média das medições= 5,0					
	Desvio padrão das medições = 1,15						

Figura: Dados da planicidade de maio a agosto

O gráfico resume os resultados de planicidade nos últimos meses.

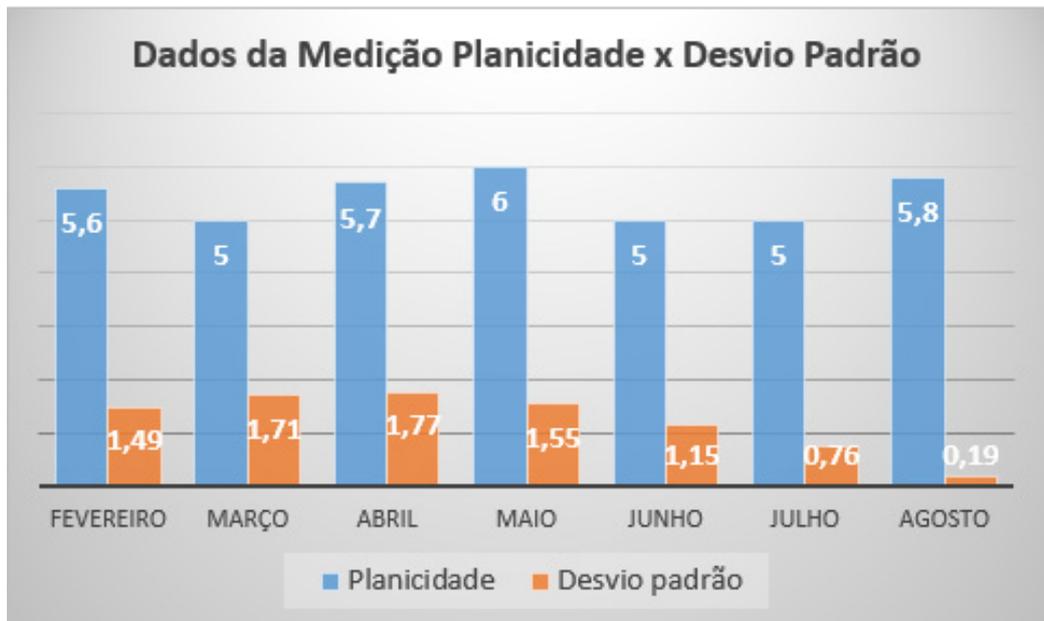


Figura: Dados da planicidade

De acordo com os resultados dos relatórios a média de empenamento do item estava abaixo dos 6mm ou seja 3mm acima do especificado no desenho de fabricação do item, quando era detectado um limite de empenamento acima dos 6 mm geralmente era a causa por problemas ocasionados no dispositivo de soldagem como vazamento das mangueiras de ar, sistema de pistão não estava garantindo o travamento das peças outro ponto observado também era que por se tratar de um novo item o soldador algumas vezes esquecia a sequência de soldagem ou não fazia o travamento de todos os grampos.

VISITA AO CLIENTE

Com a mudança de gestão no setor da qualidade de produto do cliente ficou definido dentre algumas exigências a medição diária dos pisos feita pela fabricante e envio mensal dos relatórios de medição, no qual foram constatados um limite médio de empenamento de 6mm, dentre os acompanhamentos feitos pelos inspetores de qualidade da fabricante e pelos setores de engenharia de produto e processo verificou-se que o maior nível de empenamento estava na contra peça no qual o produto é montado e que é, fornecido por um fornecedor concorrente, percebeu-se que produtos com até 8 mm de empenamento eram montados mesmo que com uma certa dificuldade, com base nos resultados dos relatórios em mãos foi proposto para o cliente um desvio no qual o limite máximo de empenamento passaria de 3 mm para 6 mm, pois por todas as dificuldades encontradas e as variáveis durante o processo de fabricação foi sugerido ao cliente a reavaliação da solicitação de um limite máximo de 3 mm tendo em vista que não causava um impacto significativo na linha de produção durante a montagem do piso conforme constatado na linha de produção do cliente.

Foi aceito então o pedido de desvio feito pela fabricante ao cliente e autorizado o fornecimento do item com 6mm máximo de empenamento, porém algumas exigências foram feitas pelo cliente para garantir esta planicidade, como medições diárias, manutenção trimenstral do dispositivo de soldagem, envio semanal dos relatórios de medição para o cliente.

Visando garantir a qualidade da soldagem são realizados ensaios constantes, tantos visuais quanto destrutivos, isto para garantir sempre a menor deposição de soldagem dentro especificado pois este causa impacto direto na deposição de calor e conseqüentemente o nível de calor depositado influenciadndo diretamente no controle do *Heat input*.



<i>Perna</i>	<i>Horizontal</i>	<i>Vertical</i>
Lado 1	8,3 mm	9,2 mm
Lado 2	8,3 mm	8,9 mm

Profundidade de penetração conforme tabela abaixo:

<i>Lado</i>	<i>Horizontal</i>	<i>Vertical</i>
Lado 1	1,3 mm	1,8 mm
Lado 2	1,7 mm	0,7 mm

Figura: Ensaio de macrografia

Analisando alguns dados encontrados nas dimensões das pernas de soldagem conclui-se a variação que existe das dimensões da perna horizontal é geralmente menor que a perna vertical e as duas pernas estão dentro do especificado em projeto que é de 8 mm isto considerando a tolerância exigida pela norma do cliente o objetivo é manter sempre perna de soldagem dentro do especificado. Outro ponto analisado com base nos resultados é a profundidade de penetração da solda na perna vertical geralmente é menor que a penetração na perna horizontal, apesar das pernas não terem as mesmas dimensões o soldador consegue controlar a velocidade de soldagem tendo apenas variação no ângulo de ataque da tocha de soldagem.

Todos os resultados dos ensaios são apresentados para os soldadores, tendo em vista que está variação nas pernas de soldagem são frequentes nos relatórios de macrografias que são realizados.

Foram realizados ensaios no metal base, os critérios de aceitação são conforme requisitos da norma do cliente, abaixo alguns resultados de ensaios de charpy, químico e de tração.

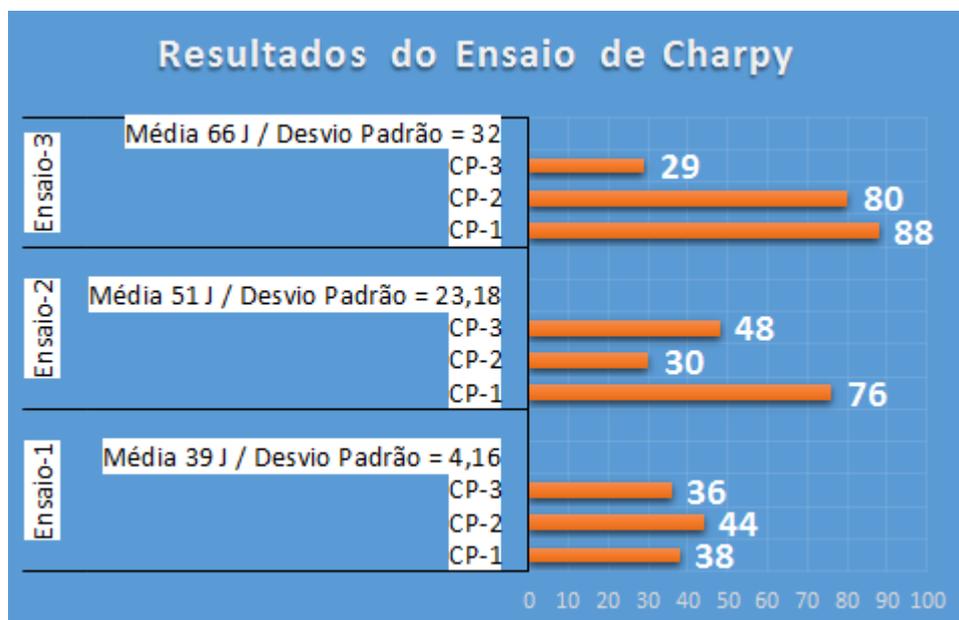


Figura: Resultados resumido dos ensaios de charpy

ANÁLISE QUÍMICA (% EM MASSA):

Elementos	C	Si	Mn	P	S	Cr
Obtido	0,15	0,25	1,17	0,016	0,011	0,02

Elementos	Ni	Mo	Al	Cu	B	Fe
Obtido	0,03	0,02	0,028	0,017	ND	BASE

Nota 3: A composição química atende ao especificado na norma ASTM A572/A572M-13a – Grau 50.

EQUIPAMENTO: ESPECTRÔMETRO DE EMISSÃO ÓPTICA ESPECTROMAXX	ND= NÃO DETECTADO / NA= NÃO ANALISADO
CONDIÇÕES AMBIENTAIS: TEMPERATURA: 22°C / UMIDADE: 50%	DATA DA REALIZAÇÃO DA(S) ANÁLISE(S)/ENSAIO(S): 22/10/2014

Figura: Resultado de análise química aço ASTM A 572 GR 50

ENSAIO DE TRACÃO:

PROPRIEDADES MECÂNICAS	RESULTADOS OBTIDOS	ESPECIFICADO
Limite de Resistência (LR)	540 MPa	450 Mpa min.
Limite de Escoamento (LE)	388 MPa	345 Mpa min.
Alongamento (AL) L ₀ =35	27,0%	21,0% min.

Nota 1: Ø do corpo de prova 8,69mm.

Figura: Resultado do ensaio de tração do aço ASTM A 572 GR 50

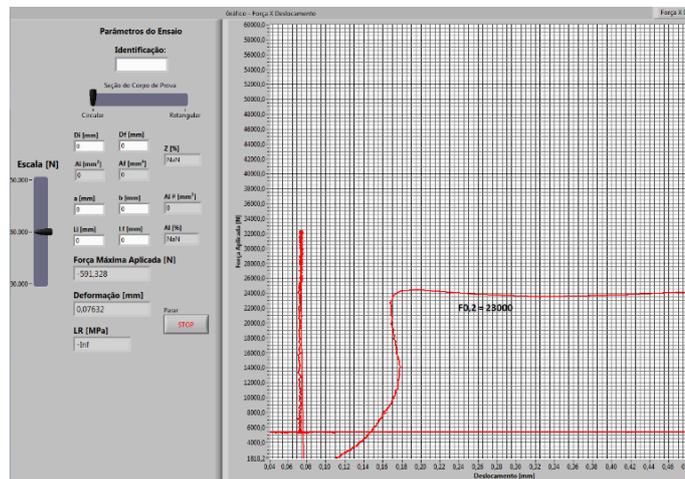


Figura: Tensão x deformação do aço ASTM A 572 GR 50

ANÁLISE QUÍMICA (% EM MASSA):

Elementos	C	Si	Mn	P	S	Cr
Obtido	0,14	0,29	1,20	0,018	0,017	0,03
Elementos	Ni	Mo	Al	Cu	B	Fe
Obtido	0,01	0,01	0,035	0,026	ND	BASE
Especificado ASTM A516/516M						
GRAU	Elementos					
	C	Si	Mn	P	S	Cr
55	0,22 máx.	0,13-0,45	0,55-1,30	0,035 máx.	0,035 máx.	---
60	0,25 máx.		0,79-1,30			
65	0,28 máx.					
70	0,30 máx.					

Nota 1: Os elementos Ni, Mo, Al, Cu e B não são controlados pela norma ASTM A516/ A516M-10.

Nota 2: A composição química atende ao especificado na norma A516/ A516M-10 – Graus 55/60/65/70.

Figura: Resultado de análise química do aço ASTM A 516 GR 55

CONCLUSÃO

Através dos vários experimentos feitos no qual foram testadas e avaliadas várias sequências de soldagem utilizando os conceitos de intercalar os cordões de solda, balanceando assim o calor depositado na peça foi possível atingir o objetivo deste trabalho que se não fosse possível manter o nível de planicidade solicitado no projeto do item seria de propor com base nos experimentos realizados um nível de planicidade que não interferisse a montagem do piso no produto final na linha de produção. O projeto inicial solicitava um nível de empenamento de 3mm após a conclusão dos testes realizados foi solicitado junto ao cliente um desvio para aceitação com o nível de 6mm tendo em vista que o processo de fabricação das peças antes da soldagem já tinha variações com limite acima do aceitável no projeto além da variação da cabine de montagem conforme mostrado no trabalho.

Após o acompanhamento do processo de fabricação do piso e da montagem na

linha de produção do cliente ficou comprovado que a variação de 3mm na planicidade não seria crítica e não causaria problemas de qualidade do produto nas operações em campo. A seqüência de soldagem desenvolvida durante a fase inicial de fornecimento do item foi crucial para alcançar a proposta de fornecimento do item evitando assim problemas de fornecimento como qualidade do item, prazo de entrega e aumento no custo de fabricação do produto. Passou-se a se fazer diariamente a medição do item além do acompanhamento do inspetor de qualidade junto ao soldador para garantir que todas das variáveis para soldagem do piso sejam seguidas.

Um ponto importante de garantir o fornecimento do item com qualidade foi a confiabilidade que o cliente passou a ter, pois este item trata-se de um item considerado de alto nível de segurança e só podem ser fornecidos por fornecedores selecionados.

REFERÊNCIAS

AWS - American Welding Society: **Structural Welding Code-Steel**, D1.1 / D1.1 M:2010.

FORTES, C. **Soldagem MIG/MAG** – traduzido e adaptado, ESAB. Agosto,2004.

MODENESI, P. J. **Descontinuidades e Inspeção em Juntas Soldadas**. Soldagem, Belo Horizonte, novembro 2001.

MODENESI, P.J” **Efeitos mecânicos do ciclo térmico**”, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFMG,2001.

MARQUES, P. V.; MODENESI, J.; BRACARENSE, A. Q. **Soldagem Fundamentos e Tecnologia**. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

MODENESI, P.J. **Introdução à Física do Arco Elétrico**: Belo Horizonte: UFMG, 2005.

MODENESI, P. J. **Fontes de Energia para a Soldagem a Arco**. UFMG. Belo Horizonte, p. 37. 2009.

QUITES, A. M. **Introdução à Soldagem a Arco Voltaico**. 1. ed. [S.l.]: SOLDASOFT, 2002.

SARAIVA, MANUEL,2007. “Apostila do curso de Inspetor de Soldagem”, Cetre do Brasil.

SENAI –SP. **Soldagem**.Org.Selma Ziedas e Ivaniza Tatini. São Paulo, 1997.

SOBRE A ORGANIZADORA

MARCIA REGINA WERNER SCHNEIDER ABDALA Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Possui experiência na área de Educação a mais de 06 anos, atuando na área de gestão acadêmica como coordenadora de curso de Engenharia e Tecnologia. Das diferentes atividades desenvolvidas destaca-se a atuação como professora de ensino superior atuando em várias áreas de graduações; professora de pós-graduação *lato sensu*; avaliadora de artigos e projetos; revisora de revistas científicas; membro de bancas examinadoras de trabalhos de conclusão de cursos de graduação. Atuou como inspetora de Aviação Civil, nas áreas de infraestrutura aeroportuária e segurança operacional em uma instituição federal.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-244-9

