

COLEÇÃO **DESAFIOS** DAS **ENGENHARIAS:**

ENGENHARIA DE MATERIAIS E METALÚRGICA



HENRIQUE AJUZ HOLZMANN
JOÃO DALLAMUTA
(ORGANIZADORES)

Atena
Editora
Ano 2021

COLEÇÃO **DESAFIOS** DAS **ENGENHARIAS:**

ENGENHARIA DE MATERIAIS E METALÚRGICA



HENRIQUE AJUZ HOLZMANN
JOÃO DALLAMUTA
(ORGANIZADORES)

Atena
Editora
Ano 2021

Editora Chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Assistentes Editoriais

Natalia Oliveira

Bruno Oliveira

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto Gráfico e Diagramação

Natália Sandrini de Azevedo

Camila Alves de Cremo

Luiza Alves Batista

Maria Alice Pinheiro

Imagens da Capa

iStock

Edição de Arte

Luiza Alves Batista

Revisão

Os autores

2021 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2021 Os autores

Copyright da Edição © 2021 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



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

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

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

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

Conselho Editorial**Ciências Humanas e Sociais Aplicadas**

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

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

Profª Drª Andréa Cristina Marques de Araújo – Universidade Fernando Pessoa

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

Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais

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

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

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

Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Ciências Biológicas e da Saúde

Prof. Dr. André Ribeiro da Silva – Universidade de Brasília
Profª Drª Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás
Profª Drª Daniela Reis Joaquim de Freitas – Universidade Federal do Piauí
Profª Drª Débora Luana Ribeiro Pessoa – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Douglas Siqueira de Almeida Chaves – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Profª Drª Elizabeth Cordeiro Fernandes – Faculdade Integrada Medicina
Profª Drª Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília
Profª Drª Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Profª Drª Eysler Gonçalves Maia Brasil – Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Fernanda Miguel de Andrade – Universidade Federal de Pernambuco
Prof. Dr. Fernando Mendes – Instituto Politécnico de Coimbra – Escola Superior de Saúde de Coimbra
Profª Drª Gabriela Vieira do Amaral – Universidade de Vassouras
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Helio Franklin Rodrigues de Almeida – Universidade Federal de Rondônia
Profª Drª Iara Lúcia Tescarollo – Universidade São Francisco
Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Jefferson Thiago Souza – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Jesus Rodrigues Lemos – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Jônatas de França Barros – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Luís Paulo Souza e Souza – Universidade Federal do Amazonas
Profª Drª Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Marcus Fernando da Silva Praxedes – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Maria Tatiane Gonçalves Sá – Universidade do Estado do Pará
Profª Drª Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados
Profª Drª Regiane Luz Carvalho – Centro Universitário das Faculdades Associadas de Ensino
Profª Drª Renata Mendes de Freitas – Universidade Federal de Juiz de Fora
Profª Drª Vanessa da Fontoura Custódio Monteiro – Universidade do Vale do Sapucaí
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Welma Emidio da Silva – Universidade Federal Rural de Pernambuco

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto
Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie
Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás
Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro

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

Linguística, Letras e Artes

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

Conselho Técnico científico

Prof. Me. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo
 Prof. Me. Adalberto Zorzo – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
 Prof. Dr. Daylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba
 Prof. Dr. Adilson Tadeu Basquerote Silva – Universidade para o Desenvolvimento do Alto Vale do Itajaí
 Profª Ma. Adriana Regina Vettorazzi Schmitt – Instituto Federal de Santa Catarina
 Prof. Dr. Alex Luis dos Santos – Universidade Federal de Minas Gerais
 Prof. Me. Alessandro Teixeira Ribeiro – Centro Universitário Internacional
 Profª Ma. Aline Ferreira Antunes – Universidade Federal de Goiás
 Profª Drª Amanda Vasconcelos Guimarães – Universidade Federal de Lavras
 Prof. Me. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão
 Profª Drª Andrezza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
 Profª Drª Andrezza Miguel da Silva – Faculdade da Amazônia
 Profª Ma. Anelisa Mota Gregoleti – Universidade Estadual de Maringá
 Profª Ma. Anne Karynne da Silva Barbosa – Universidade Federal do Maranhão
 Prof. Dr. Antonio Hot Pereira de Faria – Polícia Militar de Minas Gerais
 Prof. Me. Armando Dias Duarte – Universidade Federal de Pernambuco
 Profª Ma. Bianca Camargo Martins – UniCesumar
 Profª Ma. Carolina Shimomura Nanya – Universidade Federal de São Carlos
 Prof. Me. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
 Prof. Me. Carlos Augusto Zilli – Instituto Federal de Santa Catarina
 Prof. Me. Christopher Smith Bignardi Neves – Universidade Federal do Paraná
 Profª Drª Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo
 Profª Drª Cláudia Taís Siqueira Cagliari – Centro Universitário Dinâmica das Cataratas
 Prof. Me. Clécio Danilo Dias da Silva – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
 Prof. Me. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará

Profª Ma. Daniela da Silva Rodrigues – Universidade de Brasília
Profª Ma. Daniela Remião de Macedo – Universidade de Lisboa
Profª Ma. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco
Prof. Me. Douglas Santos Mezacas – Universidade Estadual de Goiás
Prof. Me. Edevaldo de Castro Monteiro – Embrapa Agrobiologia
Prof. Me. Edson Ribeiro de Brito de Almeida Junior – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Me. Eduardo Gomes de Oliveira – Faculdades Unificadas Doctum de Cataguases
Prof. Me. Eduardo Henrique Ferreira – Faculdade Pitágoras de Londrina
Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil
Prof. Me. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
Prof. Me. Ernane Rosa Martins – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Prof. Me. Euvaldo de Sousa Costa Junior – Prefeitura Municipal de São João do Piauí
Prof. Dr. Everaldo dos Santos Mendes – Instituto Edith Theresa Hedwing Stein
Prof. Me. Ezequiel Martins Ferreira – Universidade Federal de Goiás
Profª Ma. Fabiana Coelho Couto Rocha Corrêa – Centro Universitário Estácio Juiz de Fora
Prof. Me. Fabiano Eloy Atílio Batista – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Me. Felipe da Costa Negrão – Universidade Federal do Amazonas
Prof. Me. Francisco Odécio Sales – Instituto Federal do Ceará
Prof. Me. Francisco Sérgio Lopes Vasconcelos Filho – Universidade Federal do Cariri
Profª Drª Germana Ponce de Leon Ramírez – Centro Universitário Adventista de São Paulo
Prof. Me. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária
Prof. Me. Givanildo de Oliveira Santos – Secretaria da Educação de Goiás
Prof. Dr. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná
Prof. Me. Gustavo Krahl – Universidade do Oeste de Santa Catarina
Prof. Me. Helton Rangel Coutinho Junior – Tribunal de Justiça do Estado do Rio de Janeiro
Profª Ma. Isabelle Cerqueira Sousa – Universidade de Fortaleza
Profª Ma. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
Prof. Me. Javier Antonio Albornoz – University of Miami and Miami Dade College
Prof. Me. Jhonatan da Silva Lima – Universidade Federal do Pará
Prof. Dr. José Carlos da Silva Mendes – Instituto de Psicologia Cognitiva, Desenvolvimento Humano e Social
Prof. Me. Jose Elyton Batista dos Santos – Universidade Federal de Sergipe
Prof. Me. José Luiz Leonardo de Araujo Pimenta – Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria Uruguay
Prof. Me. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco
Profª Drª Juliana Santana de Curcio – Universidade Federal de Goiás
Profª Ma. Juliana Thaisa Rodrigues Pacheco – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Kamilly Souza do Vale – Núcleo de Pesquisas Fenomenológicas/UFGA
Prof. Dr. Kárpio Márcio de Siqueira – Universidade do Estado da Bahia
Profª Drª Karina de Araújo Dias – Prefeitura Municipal de Florianópolis
Prof. Dr. Lázaro Castro Silva Nascimento – Laboratório de Fenomenologia & Subjetividade/UFPB
Prof. Me. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Ma. Lilian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará
Profª Ma. Lilian de Souza – Faculdade de Tecnologia de Itu
Profª Ma. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ
Profª Drª Livia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Lucio Marques Vieira Souza – Secretaria de Estado da Educação, do Esporte e da Cultura de Sergipe
Prof. Dr. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual do Paraná
Profª Ma. Luana Ferreira dos Santos – Universidade Estadual de Santa Cruz
Profª Ma. Luana Vieira Toledo – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Me. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados
Prof. Me. Luiz Renato da Silva Rocha – Faculdade de Música do Espírito Santo
Profª Ma. Luma Sarai de Oliveira – Universidade Estadual de Campinas
Prof. Dr. Michel da Costa – Universidade Metropolitana de Santos

Prof. Me. Marcelo da Fonseca Ferreira da Silva – Governo do Estado do Espírito Santo
Prof. Dr. Marcelo Máximo Purificação – Fundação Integrada Municipal de Ensino Superior
Prof. Me. Marcos Aurelio Alves e Silva – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo
Prof. Me. Marcos Roberto Gregolin – Agência de Desenvolvimento Regional do Extremo Oeste do Paraná
Profª Ma. Maria Elanny Damasceno Silva – Universidade Federal do Ceará
Profª Ma. Marileila Marques Toledo – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Prof. Dr. Pedro Henrique Abreu Moura – Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais
Prof. Me. Pedro Panhoca da Silva – Universidade Presbiteriana Mackenzie
Profª Drª Poliana Arruda Fajardo – Universidade Federal de São Carlos
Prof. Me. Rafael Cunha Ferro – Universidade Anhembi Morumbi
Prof. Me. Ricardo Sérgio da Silva – Universidade Federal de Pernambuco
Prof. Me. Renan Monteiro do Nascimento – Universidade de Brasília
Prof. Me. Renato Faria da Gama – Instituto Gama – Medicina Personalizada e Integrativa
Profª Ma. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal
Prof. Me. Robson Lucas Soares da Silva – Universidade Federal da Paraíba
Prof. Me. Sebastião André Barbosa Junior – Universidade Federal Rural de Pernambuco
Profª Ma. Silene Ribeiro Miranda Barbosa – Consultoria Brasileira de Ensino, Pesquisa e Extensão
Profª Ma. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo
Prof. Dr. Sullivan Pereira Dantas – Prefeitura Municipal de Fortaleza
Profª Ma. Taiane Aparecida Ribeiro Nepomoceno – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Prof. Me. Tallys Newton Fernandes de Matos – Universidade Estadual do Ceará
Profª Ma. Thatianny Jasmine Castro Martins de Carvalho – Universidade Federal do Piauí
Prof. Me. Tiago Silvio Dedoné – Colégio ECEL Positivo
Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

Bibliotecária: Janaina Ramos
Diagramação: Camila Alves de Cremo
Correção: Giovanna Sandrini de Azevedo
Edição de Arte: Luiza Alves Batista
Revisão: Os autores
Organizadores: Henrique Ajuz Holzmann
João Dallamuta

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C691 Coleção desafios das engenharias: engenharia de materiais e metalúrgica / Organizadores Henrique Ajuz Holzmann, João Dallamuta. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2021.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-5983-290-3

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.903211207>

1. Engenharia de materiais. 2. Engenharia metalúrgica.
I. Holzmann, Henrique Ajuz (Organizador). II. Dallamuta, João
(Organizador). III. Título.

CDD 669

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora

Ponta Grossa – Paraná – Brasil

Telefone: +55 (42) 3323-5493

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, desta forma não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.

APRESENTAÇÃO

A engenharia de materiais, se tornou um dos grandes pilares da revolução técnica industrial, principalmente quando se diz a indústria 4.0, devido a necessidade de desenvolvimento de novos materiais, que apresentem melhores características e propriedades físico-químicas. Para obtenção desses novos materiais, muitos processos precisaram de alterações e de novos métodos, exigindo um desprendimento de força elevado nesta área. Grandes empresas e centros de pesquisa investem maciçamente em setores de P&D a fim de tornarem seus produtos e suas tecnologias mais competitivas.

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

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

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

Boa leitura a todos.

Henrique Ajuz Holzmann
João Dallamuta

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

EVALUATION OF THERMAL PROPERTIES OF PBAT MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH DIFFERENT JUTE AND COTTON FABRICS


Jane Maria Faulstich de Paiva
Cristiane Carla Maciel
Amanda Alves Domingos Maia
Anderson Pires Fernandes
Maria Natália Castanho

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.9032112071>

CAPÍTULO 2..... 10

EFEITO DE DIFERENTES MISTURAS PP-RECICLADO / PP-VIRGEM EM SUAS PROPRIEDADES MECÂNICAS


Vladymyr Alves de Figueiredo
José Costa de Macêdo Neto
Joaquim Souza de Oliveira
Ricardo Cruz da Silva
Adalberto Gomes de Miranda
Luiz Antônio de Verçosa

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.9032112072>

CAPÍTULO 3..... 18

DETERMINAÇÃO DA DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE POR NANOINDENTAÇÃO BERKOVICH DE VIDRO NIOBOFOSFATO SINTETIZADO COM ESCÓRIA DE ACIARÁ LD


Camila Ferreira da Silva
Patrícia Guimarães Monteiro de Freitas
Ronaldo Gomes de Castro Medeiros

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.9032112073>

CAPÍTULO 4..... 26

RESÍDUO DE INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO: FONTE PARA DESENVOLVIMENTO DE VIDROS E VITROCERÂMICOS

Thariany Sanches Leme
Flavia Landgraf Cuzzati
Silvio Rainho Teixeira
Agda Eunice de Souza

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.9032112074>

CAPÍTULO 5..... 41

CARACTERIZAÇÃO DA CARBURIZAÇÃO EM AÇOS HP POR MICROSCOPIA MAGNETO-ÓTICA KERR

Cayo Vinicius da Silva Lima
Thiago Tôrres Matta Neves
Clara Johanna Pacheco
Luiz Henrique de Almeida

CAPÍTULO 6.....53

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ZINCO NA ELETROGALVANIZAÇÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO CONTENDO SULFATO EMPREGANDO BAIXA DENSIDADE DE CORRENTE

Gabriel Abelha Carrijo Gonçalves

Tácia Costa Veloso

Vera Rosa Capelossi

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.9032112076>


CAPÍTULO 7.....66

COMPORTAMENTO EM FADIGA DA LIGA TI-30TA APÓS TRATAMENTO ALCALINO E TÉRMICO - APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Kerolene Barboza da Silva

Valdir Alves Guimarães

Ana Paula Rosifini Alves Claro


 <https://doi.org/10.22533/at.ed.9032112077>

CAPÍTULO 8.....81

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOMATERIAIS DE BAIXO CUSTO

Alessandra Ames

Ricardo Yoshimitsu Miyahara

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.9032112078>

SOBRE OS ORGANIZADORES90

ÍNDICE REMISSIVO.....91

EVALUATION OF THERMAL PROPERTIES OF PBAT MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH DIFFERENT JUTE AND COTTON FABRICS

Data de aceite: 01/07/2021

Data de submissão: 25/05/2021

Jane Maria Faulstich de Paiva

Federal University of São Carlos (UFSCar),
Materials Science Program – PPGCM
Sorocaba-SP
Federal University of São Carlos (UFSCar),
Production Engineering Program – PPGE
Sorocaba-SP
<https://orcid.org/0000-0001-8924-6194>

Cristiane Carla Maciel

Federal University of São Carlos (UFSCar),
Materials Science Program - PPGCM
Sorocaba-SP
<https://orcid.org/0000-0002-5409-9830>

Amanda Alves Domingos Maia

Federal University of São Carlos (UFSCar),
Production Engineering Program – PPGE
Sorocaba-SP
<https://orcid.org/0000-0003-2034-5228>

Anderson Pires Fernandes

Federal University of São Carlos (UFSCar),
Production Engineering Program – PPGE
Sorocaba-SP
<http://orcid.org/0000-0001-5637-8537>

Maria Natália Castanho

Federal University of São Carlos (UFSCar),
Materials Science Program - PPGCM
Sorocaba-SP
<https://orcid.org/0000-0002-7261-797X>

ABSTRACT: Poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) is a synthetic biodegradable thermoplastic, based on fossil resources, generally synthesized by polycondensation from combinations of diols and dicarboxylic acids. The PBAT can be used in applications such as food packaging, garbage bags, mulch films, biomedical materials, and other applications. In this study, some PBAT composites containing different jute fiber fabrics were prepared by the simple method of hot compression for further evaluation of their thermal and morphological properties. The materials were submitted to thermogravimetric analysis (TGA/DTG), where the insertion of the reinforcement in the matrix caused a reduction of only 3 to 4% in the thermal stability of the composites in relation to the PBAT. From dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) it was possible to determine the glass transition temperature (T_g) at approximately -20°C . The composite of PBAT reinforced with jute and cotton fabric presented the highest values of storage modulus (E') and closest to the values obtained by PBAT. According to images of the composites by scanning electron microscopy (SEM), fibers/polymer matrix interaction was observed, revealing interfacial adhesion between the polymeric matrix and the jute fiber fabrics. This work showed the viability of molding composites by the simple method of hot compression, contributing to the possible manufacture of biodegradable PBAT products with natural jute fibers.

KEYWORDS: PBAT; biodegradable polymer; natural fibers; composites; properties.

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DE COMPÓSITOS DE MATRIZ PBAT REFORÇADOS COM DIFERENTES TECIDOS DE JUTA E ALGODÃO

RESUMO: O poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) é um termoplástico biodegradável sintético, baseado em recursos fósseis, geralmente sintetizado por policondensação a partir de combinações de dióis e ácidos dicarboxílicos. O PBAT pode ser utilizado em embalagens de alimentos, sacos de lixo, filmes *mulch*, materiais biomédicos, entre outras aplicações. Neste estudo, alguns compósitos de PBAT contendo diferentes tecidos de fibra de juta foram preparados pelo método simples de compressão a quente para posterior avaliação de suas propriedades térmicas e morfológicas. Os materiais moldados foram submetidos à análise termogravimétrica (TGA/DTG), onde a inserção do reforço na matriz causou uma redução de apenas 3 a 4% na estabilidade térmica dos compósitos em relação ao PBAT. A partir da análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), em aproximadamente -20°C . O compósito de PBAT reforçado com fibras de juta e tecido de algodão apresentou os maiores valores de módulo de armazenamento (E') e mais próximos dos valores obtidos pelo PBAT. De acordo com as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos compósitos, foi observada interação fibras/matriz polimérica, revelando adesão interfacial entre a matriz polimérica de PBAT e os tecidos de fibras de juta. Este trabalho mostrou a viabilidade da moldagem de compósitos pelo método simples de compressão a quente, contribuindo para a possível fabricação de produtos de PBAT biodegradável com fibras naturais de juta.

PALAVRAS-CHAVE: PBAT; polímero biodegradável; fibras naturais; compósitos; propriedades.

1 | INTRODUCTION

The poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) is a synthetic biodegradable thermoplastic polyester, obtained by the polycondensation between butanediol (BDO), adipic acid (AA) and terephthalic acid (PTA), developed with the aim of combining biodegradation, mechanical and thermal properties. The PBAT is one of the most promising materials with potential development prospects in a wide range of applications (MOUSTAFA et al., 2007; VERBEEK et al., 2019; WU and Zang, 2017).

The biodegradation of PBAT depends on its chemical structure and on the environmental conditions of the environment where it will be inserted. Two types of biodegradation of PBAT can occur, the first of which occurs through the enzymatic action of microorganisms, such as bacteria, fungi and algae present in the environment (FERREIRA et al., 2017). In the second, biodegradation occurs through a process of depolymerization of polymeric chains, which occurs by non-enzymatic reaction (such as chemical hydrolysis or thermal degradation), followed by the metabolization of these intermediates by microorganisms (JIAO et al., 2020).

The high production costs of PBAT when compared to non-biodegradable polymers are obstacles that prevent the widespread use of this material (THAKUR et al., 2015). As a

consequence, the development of the PBAT market will only be possible when production costs and their properties are similar to market-leading materials (FERREIRA, 2017). Polymers are normally applied as a polymeric matrix in the molding process of composites, and the addition of low-cost materials, such as natural fibers, that act as reinforcing agents is an effective way to improve the properties of the polymer and lower its final price. (OSKMAN et al., 2016).

Nowadays, innumerable composites reinforced with natural fibers are being studied aiming to contribute with the economic and scientific development (IDOWU et al., 2018). Among the varieties of plant fibers, jute fiber has been applied as reinforcement of composites in several areas due to their biodegradable, low cost and non-abrasive properties contributing to the disposal or recyclability of materials (ROY et al., 2018; SANJAY et al., 2016).

In this context, the study involved the development of polymeric composites using the commercial biodegradable polymer PBAT, reinforced with jute fiber fabrics, due to its mechanical properties in order to contribute to the manufacture of products, preventing environmental and social problems.

2 | EXPERIMENTAL

2.1 Material

The molding process of the composites, the polymer matrix used was the PBAT (pellets) supplied by BASF, under the trade name Ecoflex® F, with a density of 1.27 g/cm³. For reinforcement three types of commercial jute fiber fabrics (produced by Castanhal, Brazil) were used: (i) jute weft arrangement 1x1 (Type 1), (ii) jute and cotton l33weft 1x1 (Type 2) and (iii) jute weft 2x2 (Type 3).

2.2 Samples Preparation

The composites were molded in a hydraulic press (Marconi, model MA 098/A), with a hot compression molding method, force of 5 tons (t), temperature of 160°C during 30 min. The composites obtained were identified as: Composite 1 (PBAT/Jute Fiber – type 1), Composite 2 (PBAT/Jute Fiber – type 2) and Composite 3 (PBAT/Jute Fiber - type 3).

2.3 Thermal and Morphological Characterization

The thermogravimetric analysis (TGA) was realized in a Shimadzu equipment (model TGA-50), with heating rate of 10°C.min⁻¹, inert atmosphere (nitrogen), temperature range of 25 – 800°C. Heat flow was 50mL.min⁻¹ and approximately 8 mg of sample weight.

The dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) of the materials were performed using a TA Instruments equipment (model Q800) in bending mode dual cantilever clamp, 1 Hz of frequency, temperature range from -40 to 60 °C and heating rate of 5 °C.min⁻¹. Rectangular samples with dimensions of 63 mm length 12.7 mm width and 3 mm thickness

were used.

Morphological analysis by scanning electronic microscopy (SEM) of the composites were carried out in Hitachi microscopy (model TM 3000) in *Analy* mode, 5 and 15kV and with copper conductive tape. The samples were dried in an oven during 4 hours before the analysis and the magnitudes were 50 and 80 times.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Thermal Analysis

The Fig. 1 show the TGA and DTG (Derivative Thermogravimetric Analysis) curves. For PBAT results, only one stage can be observed during its decomposition process in the temperature range from 325.61 to 522.02°C. Similar results were found in the literature (MOUSTAFA et al., 2007) with a small degradation range, indicating that PBAT can be considered relatively stable up to approximately 320°C.

Considering the composites 1, 2 and 3, some differences were observed when compared to PBAT. The initial thermal decomposition temperatures observed was about 253.32, 233.26 and 102.88°C for the composites 1, 2 and 3, respectively while for the PBAT it was observed an initial temperature about 325.61°C. These variations can indicate the differences in the compositions of the samples and decomposition processes characteristics (MORAIS et al., 2017; MAIA and MORAIS, 2016). It was also possible to observe that the addition of reinforcements slight decreased the thermal stability of PBAT. However, this did not affect the thermal properties of the composites obtained.

Three stages of mass loss can be observed. The first stage is in temperature range from 16.45°C to 119.38°C for the composites 1, 2 and 3. The first stage can indicate devolatilization process, moisture and volatile loss. These values were observed in the literature [9,10]. The second stage observed can be related to the hemicellulose and cellulose decomposition, in an average temperature range between 228.99 and 457.24°C. In the literature it was found that thermal conversion of hemicellulose and cellulose can occurs between temperatures of 220-315°C and 327-450 °C of decomposition, respectively [8–10]. In the third stage there was mass loss at an initial average temperature of 446.72°C, indicating lignin decomposition and more thermally stable structures. The residual mass was in the range of 3.6-5.8%, which can be related to the jute fiber and some inorganic residues.

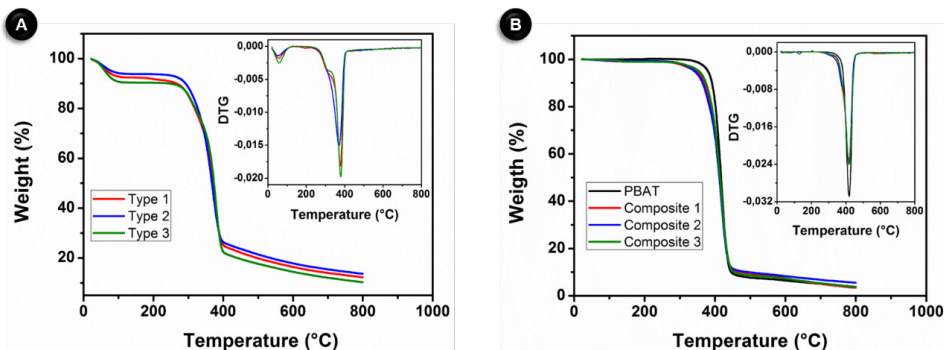


Fig. 1: TGA and DTG curves: (A) jute fiber fabric and (B) PBAT and composites.

3.2 Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)

DMTA curves and values are presented in Fig. 2 and Table 1. According to the DMTA curves in Fig. 2A, at temperature of -43°C it is possible to observed that PBAT presented the highest storage modulus (E') value, about 1990 MPa, and the composite 2 decreased 10.55% when compared with the PBAT (Table 1), but when comparing with the composites 1 and 3 it presented the highest E' . The composites 1 and 3 showed a decrease about 33% in the storage modulus, which may be related to weak fiber/matrix interface adhesion.

The storage modulus indicates the elastic response of the material, so the larger the E' the greater its elastic modulus (SANGRONIZ et al., 2018). Usually, polymeric materials present viscoelastic characteristics, and the increase of E' can indicate higher interactions and strong adhesion at the interfaces (LORANDI et al., 2016). In literature it was found that at ambient temperature, about 25 and 43°C (BHATTACHARJEE and BAJWA, 2018), the storage modulus of polymers and composites are similar, with values equal for composites 2 and 3 (Table 1). Therefore, in the case of the E' results obtained for these composites, the fibers did not cause significant effects on the mechanical behavior of the materials.

The Fig. 2 (B) shows the loss modulus (E'') of the PBAT and composites. The E'' result obtained for PBAT is suitable due to be a polymer that dissipates more energy. According to the results presented in Table 1 it is possible to observe that the composite 2 presented a decrease of 2% and the composites 1 and 3 a decrease of 16.86 and 28.11% respectively, comparing to PBAT. The loss modulus values of the composites 1, 2 and 3 were obtained at temperatures -25°C , -26°C and -27°C , respectively and these values are similar those found in the literature (PAN et al, 2018).

The glass transition temperature (T_g) was determined by the maximum peak of Tan delta curves in DMTA analysis (BHATTACHARJEE and BAJWA, 2018). The Tan delta curves in Fig. 2 (C) represent the glass transition temperatures (T_g) of the PBAT and composites. Table 1 also presents the T_g obtained through the Tan Delta curves. According to the values described, it is possible to verify that there was no significant difference between the glass

transition temperature of PBAT and the composites. The Tg values found are similar the results obtained in the literature (MOUSTAFA et al., 2007; PAN et al, 2018). As can be seen in Table 1, the results obtained for PBAT and composites were similar.

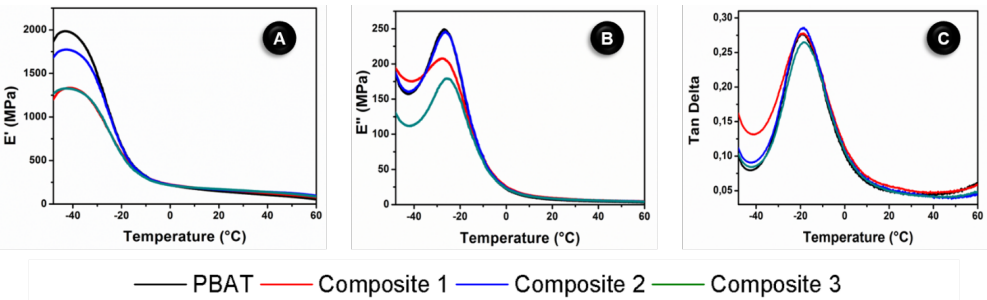


Fig. 2: DMTA curves considering PBAT and Composites: (A) Storage Modulus (E'), (B) Loss Modulus (E'') and (C) Tan Delta.

| | Storage Modulus (E') (MPa) | | | Loss Modulus (E'') (MPa) | | | | Tan Delta |
|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------------------|-----|-----|------|-----------|
| Temperature (°C) | -43 | 25 | 43 | -27 | -26 | -25 | 40 | - |
| PBAT | 1990 | 141 | 112 | 249 | - | - | 4.49 | -19.36 |
| Composite 1 | 1333 | 159 | 122 | 207 | - | - | 4.49 | -19.36 |
| Composite 2 | 1780 | 168 | 137 | - | 244 | - | 4.49 | -18.50 |
| Composite 3 | 1333 | 168 | 137 | - | - | 179 | 4.49 | -18.21 |

Table 1: Values obtained from DMTA analysis.

3.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Fig. 3 shows the micrographs of the side surfaces of the composites revealing the fiber/matrix interface and fiber arrangement in the composite. It is possible to observe that jute fiber fabric is wrapped by the polymer. From the micrographs by SEM, it is possible to verify that there was some interfacial adhesion between fibers and matrix. This also reveals that the molding process with the parameters used obtained satisfactory results (FUKUSHIMA et al., 2013).

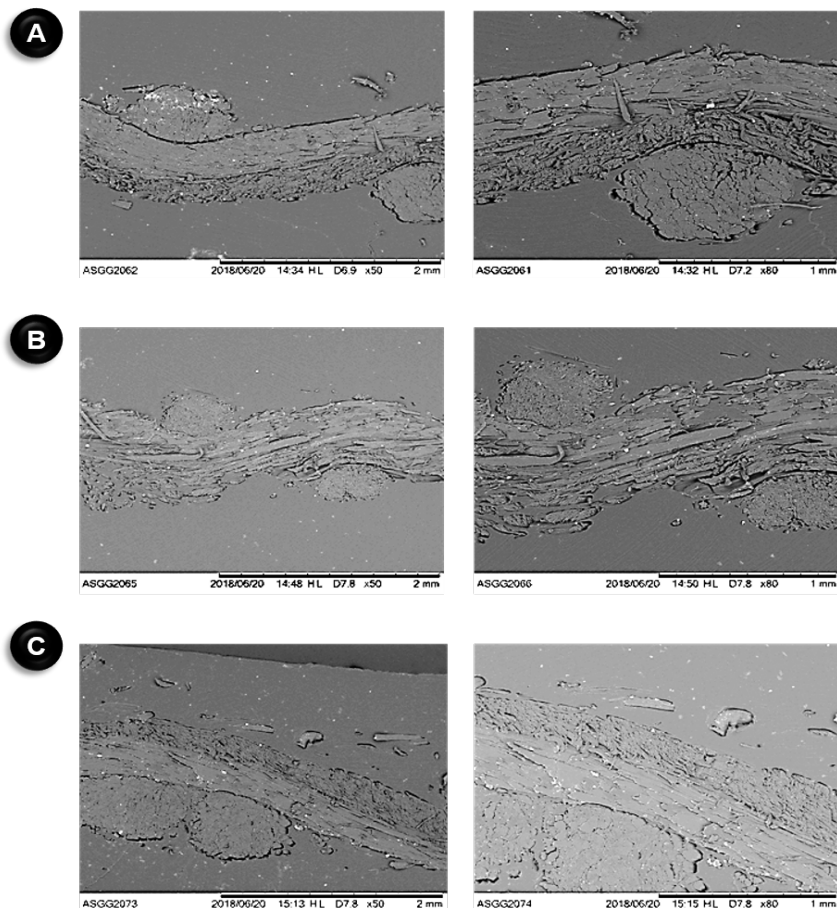


Fig. 3: Micrographs of interfaces fiber/matrix: (A) Composite 1, (B) Composite 2 e (C) Composite 3.

4 | CONCLUSION

The study involved the development of polymeric composites using a commercial biodegradable polymer, PBAT, reinforced with jute fiber fabrics. The mechanical and thermal properties of composites reinforced with jute fiber fabric were like that of PBAT without fibers. Thermal results of the composites showed a smaller decomposition temperature in comparison with PBAT. Additionally, results showed slight differences in PBAT glass transition temperatures and composites, with values around to -20°C . SEM analysis showed certain adhesion in the fibers/matrix interface because the continuous phase (matrix) involved the dispersed phase (fiber reinforcement) in the composites.

This work proved to be viable the molding of composites by the simple method of hot compression, contributing to the feasibility of future manufacture of products with biodegradable PBAT and natural jute fibers, also preventing environmental and social problems.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was financed in part by the CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil – Finance Code 001) and FAPESP (06/60885-2). The authors would like to thank Profa. Dra. Elisabete Frollini and Dr. Luiz Antonio Ramos (IQSC-USP) for the thermogravimetric analysis.

REFERENCES

- Bhattacharjee, S., Bajwa, D.S. **Degradation in the mechanical and thermo-mechanical properties of natural fiber filled polymer composites due to recycling**, Construction and Building Materials. V. 172, p. 1–9, 2018. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.010.
- Ferreira, F. V., Cividanes, L. S., Gouveia, R. F., Lona, L. M. F. **An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate) - PBAT based composites**, Polymer Engineering and Science, v.59, p. 7-15, 2019. DOI: 10.1002/pen.24770
- Fukushima, K., Rasyida, A., Yang, M. C. **Characterization, degradation and biocompatibility of PBAT based nanocomposites**, Applied Clay Science, v. 80–81, p. 291–298, 2013. DOI: 10.1016/j.clay.2013.04.015.
- Idowu, A., Boesl, B., Agarwal, A., **3D graphene foam-reinforced polymer composites – A review**, Carbon, v. 135, p. 52–71, 2018. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.04.024.
- Jiao, J., Zeng, X., Huang X. **An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate) - PBAT**, Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, v. 3, p. 19-26, 2020. DOI: 0.1016/j.aiepr.2020.01.001
- Lorandi, N., P., M. Cioffi, O. H., Ornaghi Jr., H. **Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos**, Scientia com Industria, v. 4, n. 1, p. 48, 2016. DOI: 10.18226/23185279.v4iss1p48.
- Maia, A.A.D., de Moraes, L.C., **Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel**, Bioresource Technology, v. 204, p. 157–163, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.12.055.
- Moraes, L.C., Maia, A.A.D., Guandique, M.E.G., Rosa, A.H., **Pyrolysis and combustion of sugarcane bagasse**, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 129, p. 1813–1822, 2017. DOI: 10.1007/s10973-017-6329-x.
- Moustafa, H., Guizani, C., Dupont, C., Martin, V., Jeguirim, M., Dufresne, A. **Utilization of Torrefied Coffee Grounds as Reinforcing Agent To Produce High-Quality Biodegradable PBAT Composites for Food Packaging Applications**, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. 5, n. 2, p.1906–1916, 2012. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02633.
- Oksman, K., Aitomäki, Y., Mathew, A. P., Siqueira, G., Zhou, Q., Butylina, S., Tanpichai, S., Zhou, X., Hooshmand, S. **Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing**, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 83, p. 2-18, 2016. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.10.041

Pan, H., Li, Z., Yang, J., Li, X., Ai, X., Hao, Y., Zhang, H., Dong, L. **The effect of MDI on the structure and mechanical properties of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate- co -butylene terephthalate) blends**, RSC Advances, v. 8 p. 4610–4623, 2018. DOI: 10.1039/C7RA10745E.

Roy, K., Debnath, S. C., Das, A., Heinrich, G., Potiyaraj, P., **Exploring the synergistic effect of short jute fiber and nanoclay on the mechanical, dynamic mechanical and thermal properties of natural rubber composites**, Polymer Testing, v. 67 p. 487–493, 2018. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.03.032.

Sangroniz, A., Sangroniz, L., Aranburu, N., Fernández, M., Santamaria, A., Iriarte, M., Etxeberria, A., **Blends of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) with poly(hydroxi amino ether) for packaging applications: Miscibility, rheology and transport properties**, European Polymer Journal, v. 105 p. 348–358, 2018. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.06.016.

Sanjay, M.R., Arpitha, G.R., Naik, L.L., Gopalakrishna, K., Yogesha, B., **Applications of Natural Fibers and Its Composites: An Overview**, Natural Resources, v. 07, p. 108–114, 2016. DOI: 10.4236/nr.2016.73011.

Soares, L.D.S., Maia, A.A.D., Moris, V.A.S., De Paiva, J.M.F., **Study of the Effects of the Addition of Coffee Grounds and Sugarcane Fibers on Thermal and Mechanical Properties of Briquettes**, Journal of Natural Fibers, v. 17, n.10, p. 1430-1438, 2019. DOI: 10.1080/15440478.2019.1578325.

Thakur, M. K., Thakur, V. K., Gupta, R. K., Pappu, A. **Synthesis and Applications of Biodegradable Soy Based Graft Copolymers: A Review**, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, v. 4, p. 1-17, 2015. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b01327

Verbeek, C.J.R., Smith, M.J., Cozens, W.C., **Rheology and sheet extrusion of Novatein thermoplastic protein/polybutylene adipate-co-terephthalate blends**, Journal Applied Polymer Science, v. 136, p. 47977, 2019. DOI: 10.1002/app.47977.

Wu, N., Zhang, H. **Mechanical properties and phase morphology of super-tough PLA/PBAT/EMA-GMA multicomponent blends**, Materials Letters, v.192, p. 17–20, 2017. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.01.063.

CAPÍTULO 2

EFEITO DE DIFERENTES MISTURAS PP-RECICLADO / PP-VIRGEM EM SUAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Data de aceite: 01/07/2021

Vladmyr Alves de Figueiredo

Universidade Nilton Lins – UNINILTONLINS
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/6738067881632506>

José Costa de Macêdo Neto

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

Joaquim Souza de Oliveira

Universidade do Estado do Amazonas – UEA
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/4863791377302505>

Ricardo Cruz da Silva

Universidade do Estado do Amazonas – UEA
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/7572923428113033>

Adalberto Gomes de Miranda

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

Luiz Antônio de Verçosa

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

RESUMO: O polipropileno (PP) é bastante utilizado na indústria de duas rodas em partes como paralamas, aletas e tampas. Durante o seu processamento há a produção de rejeitos os quais podem ser reutilizados (PP-reciclado)

juntamente com o polipropileno virgem (PP-virgem). Ao utilizar quantidades de polipropileno reciclável juntamente PP-virgem pode haver uma perda de propriedades mecânicas. Como esta mistura (PP-reciclado e PP-virgem), será aplicada na indústria de duas rodas, torna-se importante definir as porcentagens de PP-reciclado que garantam o desempenho dos limites de especificações de projeto, evitando assim falhas durante processo de montagem ou uso do produto fabricado. Desta forma, este trabalho teve como objetivo demonstrar a influência das quantidades de 3; 5; 10; 20 e 30% de PP-reciclado em PP-virgem, nas propriedades mecânicas das misturas. Foram realizadas as análises por FTIR, ensaios mecânicos de impacto IZOD, tração e dureza Rockwell. O ensaio de impacto mostrou que a quantidade de 30% PP-reciclado ocasionou uma redução de tenacidade em relação ao PP-virgem. No ensaio de dureza houve uma redução a partir da adição de 3%PP-reciclado em relação ao PP-virgem. Para o ensaio de tração foi observado que a partir de 10%PP-reciclado houve uma redução no limite de resistência e no alongamento da mistura.

PALAVRAS-CHAVE: Resistência PP. Reciclagem PP. Propriedades Mecânicas de PP.

EFFECT OF DIFFERENT MIXTURES PP-RECYCLED / PP-VIRGIN IN THEIR MECHANICAL PROPERTIES

ABSTRACT: Polypropylene (PP) is widely used in the industry of two wheels in parts like fenders, fins and covers. During its processing there is the production of tailings which can be reused (PP-recycled) together with virgin polypropylene

(PP-virgin). By using recyclable polypropylene amounts together PP-virgin there may be a loss of mechanical properties. As this blend (PP-recycled and PP-virgin) will be applied in the two-wheeler industry it becomes important to define the percentages of PP-recycled that guarantee the performance of the limits of design specifications, thus avoiding failures during assembly or use process of the product manufactured. In this way, this work had as objective to demonstrate the influence of the quantities of 3; 5; 10; 20 and 30% PP-recycled in PP-virgin, in the mechanical properties of the mixtures. FTIR analysis, IZOD impact tests, Rockwell traction and hardness were performed. The impact test showed that the amount of 30% PP-recycled caused a reduction of tenacity in relation to the virgin PP. In the hardness test there was a reduction from the addition of 3% PP-recycled in relation to the PP-virgin. For the tensile test it was observed that from 10% PP-recycled there was a reduction in the resistance limit and in the elongation of the mixture.

KEYWORDS: Resistance PP. Recycling PP. Mechanical Properties of PP.

1 | INTRODUÇÃO

A agressão ao meio ambiente causada pelos resíduos originados nos processos, serviços e produtos utilizados na vida moderna têm-se tornado uma preocupação crescente em diversos setores industriais. Os polímeros sintéticos e os naturais modificados, muito utilizados em embalagens diversas, têm sido considerados um dos grandes vilões da poluição ambiental, principalmente quando se refere aos danos causados pelos resíduos urbanos (MUSTAFA, 1993).

Quando se trata de metais, polímeros, borrachas e vários tipos de materiais que as indústrias utilizam em quantidades elevadas, observou-se que a reciclagem de polímeros reutilizados como recursos para a vida útil de peças, tais como exemplo em veículos, tem contribuído para o interesse das indústrias, servindo como informações básicas para outros tipos de aplicabilidades, devido as suas atividades e aplicações que proporcionam proteção ambiental (FERNANDES & DOMINGUES, 2007).

Desta forma, a valorização de polímeros reciclados, como o Polipropileno, através da preparação de materiais com boas propriedades mecânicas e aparência atrativa para utilização na construção civil, mobiliário e artefatos domésticos, contribui para tornar a reciclagem mecânica uma atividade lucrativa. Além disso, o reaproveitamento do lixo plástico possibilita a redução do impacto ambiental causado pela industrialização e pela vida moderna (STRAPASSON, 2004).

O polipropileno é um material termoplástico semicristalino produzido através da polimerização do propileno na presença de um catalisador específico. Este polímero é muito versátil, possuindo aplicações múltiplas em diversos setores industriais, fator este que o torna um dos produtos termoplásticos com maior perspectiva de desenvolvimento no futuro. Possui como principais características: alta resistência química, baixo custo, alta resistência à fratura e flexão, boa resistência ao impacto acima de 150 °C, boa estabilidade

térmica, reciclabilidade e compatibilidade com diversas técnicas de processo (BRYDSON, 1999).

O mecanismo de degradação do polipropileno é causado pela cisão da cadeia principal, que pela redução de seu peso molecular e de sua viscosidade, aumenta o índice de fluidez, entretanto, há perdas nas propriedades mecânicas, que podem ser minimizadas de forma a proteger os polímeros, com o uso de aditivos estabilizantes e por métodos de extrusão (de preferência até duas extrusões para não aumentar a degradação), que pode melhorar as propriedades mecânicas (tipo resistência à tração, alongamento e módulo elástico) e termomecânicas (índice de fluidez) no material reciclado (ALCÂNTARA et al, 1995).

O polipropileno possui como processo de degradação prioritário a cisão de cadeia, que causa a redução de suas propriedades mecânicas e ainda, redução de sua viscosidade, o que dificulta o processamento de PP-reciclado por métodos como injeção, sendo necessária a utilização de cargas no material reciclado para adequação de suas propriedades no processamento. A presença de cargas melhora a estabilidade dimensional e diminui a retração no resfriamento ou na cura, como é o caso do Carbonato de Cálcio (CaCO_3). No caso das chamadas cargas ativas têm-se também uma melhora na resistência à tração (RABELLO, 2000).

O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades mecânicas de impacto, tração e dureza das misturas de PP-virgem e PP-recicladas nas proporções de 3%, 5%, 10%, 20% e 30%.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

Os corpos de prova utilizados na caracterização por FTIR (Transformada de *Fourier* no Infravermelho) e nos ensaios de impacto, dureza e tração foram obtidos pelo processo de injeção. Este estudo foi realizado em uma indústria de duas rodas. As normas e equipamentos utilizados são especificados nos parágrafos seguintes.

2.1 Preparação das misturas

Foi utilizado o polipropileno virgem (PP-virgem) e o polipropileno reciclado (PP-reciclado). O PP utilizado neste trabalho foi fornecido pela indústria Prime Polymer Co Ltda, Japão, com Índice de Fluidez de 20 g/10min, densidade de 910 kg/m³. O PP-reciclado foi obtido partir de peças rejeitadas no processo de injeção de uma indústria de duas rodas. As peças de PP rejeitadas foram trituradas, secas em estufa por 3 horas, misturadas ao PP-virgem em silos e em seguida injetadas.

2.2 Confeção dos corpos de prova

Para a produção dos corpos de prova utilizou-se uma injetora hidráulica da marca

Toshiba 500T, modelo HAN 24 E, com temperatura do molde de 45 °C, pressão de injeção de 90 MPa, tempo injeção de 18 segundos de injeção, tempo de resfriamento de 25 segundos, temperatura da resina 205 °C e pressão de recalque de 68 MPa.

2.3 Transformada de Fourier no Infravermelho (FTIR)

Utilizou-se um Infravermelho com Transformada de *Fourier*, conforme o Espectrômetro específico (*Perkin Elmer, Spectrum One-FTIR Spectrometer, USA*). Os espectros foram obtidos sob forma de pastilha de KBr na região de 4000 a 450 cm^{-1}). Os ensaios foram realizados em triplicata.

2.4 Ensaio de Impacto IZOD

O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D 256 (2010 e 11). Utilizou-se um equipamento para ensaio de impacto da marca EMIC. Os ensaios foram realizados em triplicata.

2.5 Ensaio de Tração

Realizado conforme ASTM D 638 (2014), em sala com temperatura controlada entre $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa $50 \pm 5\%$, e tempo de estabilização destas condições superior a 3 horas. Foi utilizado para o teste, uma máquina universal de ensaios da marca EMIC, Modelo DL 10000kN, célula de carga de 50 kgf e velocidade de 100 mm/min. Os ensaios foram realizados em triplicata.

2.6 Ensaio de Dureza Rockwell

Ensaio realizado conforme ASTM D 785 (2015), escala R (HRR), carga de 60 kgf e diâmetro da esfera de 12,7 mm, utilizando Durômetro da marca Instron, modelo B 2000. Os ensaios foram realizados em triplicata.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise da Transformada de Fourier no Infravermelho (FTIR)

As Figura 1(a, b, c, d, e) mostram os espectros de FTIR do PP-*virgem* e das misturas com 3, 5, 10, 20 e 30% PP-*reciclado*. Comparando as bandas da Figura 1a PP-*virgem* com as bandas das misturas de PP-*reciclado*, observa-se que houve deformações nas bandas entre 1625 e 750 cm^{-1} que corresponde aos grupos carbonila ($\text{C} = \text{O}$) gerado na degradação molecular do PP-*reciclado*. Estas mudanças ocorreram devido a cisão das cadeias moleculares do PP-*reciclado* (GRISA & ZENI, 2008). No passo degradação de poliolefinas, grupos funcionais de carbonila ($\text{C} = \text{O}$) são gerados como resíduos (BOMFIMA et al., 2019). Porque a quantidade de tais grupos carbonila aumenta com a degradação oxidativa, assim como o grau de degradação pode ser avaliado por medir estes resíduos (WEE et al., 2018).

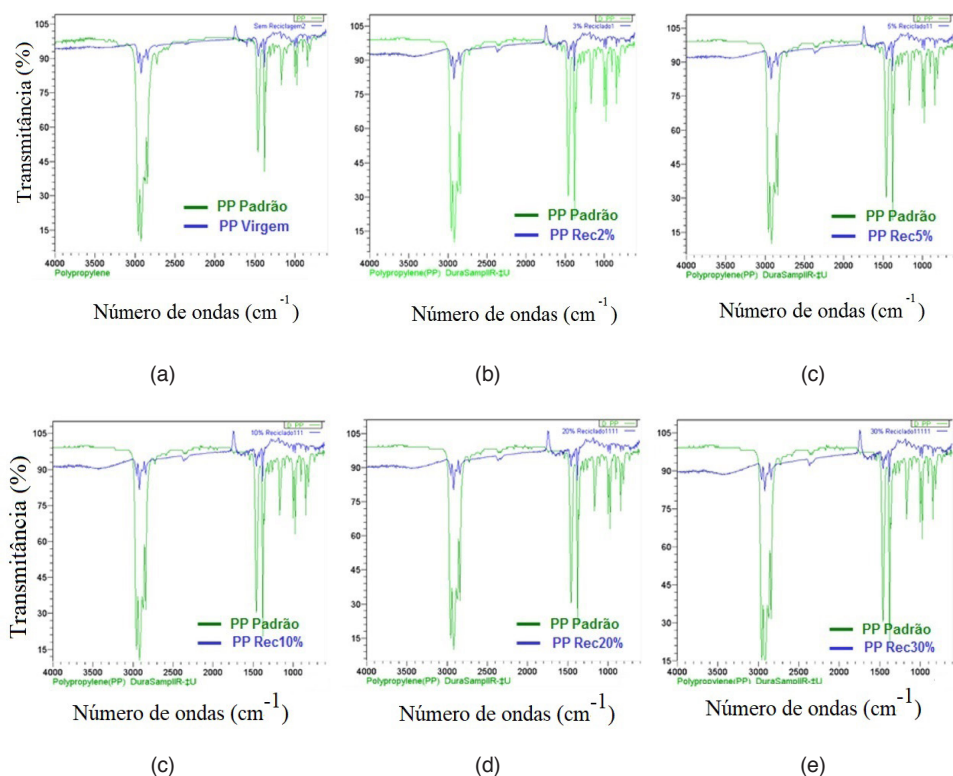


Figura 1. (a) Espectro PP virgem, (b) Espectro PP 2% reciclado, (c) Espectro PP 5% Reciclado, (d) Espectro PP 10% reciclado, (e) Espectro PP20% reciclado e (f) Espectro PP 30% recicla.

Fonte: Autor (2020)

3.2 Impacto IZOD e Dureza

A Figura 2(a, b) mostra o comportamento dos valores médios de resistência ao impacto e dureza, respectivamente, observando-se que a partir de 3% até 20% PP-reciclado houve um aumento crescente de resistência ao impacto. Como o PP-reciclado foi utilizado com aditivos como pigmentos inorgânicos, este obteve um efeito de reforço. Todos os resultados de impacto apresentaram acima do valor mínimo especificado (67 J/m). Para o ensaio de dureza (Figura 2b) todos os valores de PP-reciclado foram inferiores ao PP-virgem, em que a partir de 5%PP-reciclado a dureza torna-se constante. O reprocessamento do PP-reciclado provocou uma redução da fase cristalina ocasionou uma redução da dureza. O PP-virgem e o 3%PP-reciclado apresentaram um resultado acima do valor mínimo especificado (79 HRR). Os 5, 10, 20 e 30%PP-reciclado apresentaram valor mínimo (79 HRR).

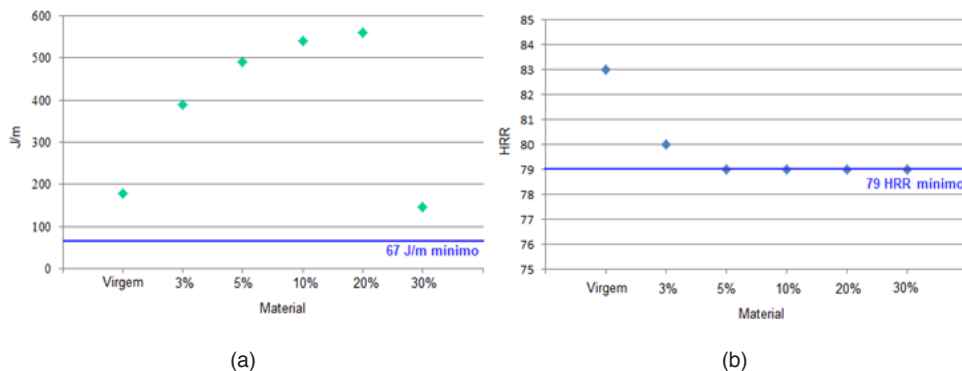


Figura 2. Média das amostras para os ensaios de (a) Impacto; (b) Dureza.

Fonte: Autor (2020)

3.3 Ensaio de Tração

A Figura 3(a, b) mostram os resultados do ensaio de tração, o limite de resistência e alongamento. A Figura 3(a) demonstra resultados muito próximos ao limite mínimo especificado, porém abaixo deste limite após adição de 10% de PP reciclado. A Figura 3b demonstra um alongamento médio crescente até a adição de 5% de PP reciclado, registrando uma queda contínua a partir da adição de 10% de PP reciclado. A redução do limite de resistência e alongamento, a partir de 10%PP-reciclado, mostra que a partir desta quantidade podem ter surgido defeitos internos o que fragilizou o material (OLIVEIRA, 2006). O processo degradativo por termo-oxidação do PP-reciclado provocou cisões moleculares o que fragilizou as misturas ocasionando uma redução do alongamento e limite de resistência (WEE et al., 2018).

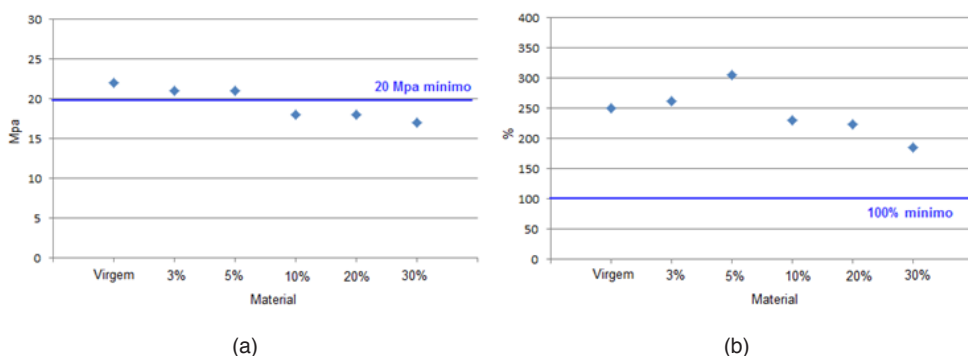


Figura 3. Resultados médios do ensaio de tração (a) Limite de resistência, (b) Alongamento.

Fonte: Autor (2020)

4 | CONCLUSÃO

A análise por FTIR mostrou a presença do PP-reciclado nas misturas pela presença de bandas que indicam grupos carbonila.

Os ensaios de impacto e dureza mostraram que o 5, 10, 20%PP-reciclado apresentaram valores acima do PP-virgem. O 30%PP-reciclado apresentou valor de resistência ao impacto abaixo do PP-virgem. Todas as misturas e o PP-virgem obtiveram valores acima ou iguais ao mínimo especificado.

O ensaio de tração mostrou que os 10, 20 e 30% PP-reciclado apresentaram valores de limites de resistências inferiores ao PP-virgem e ao valor mínimo especificado. O valor do alongamento mostrou que os valores de 10, 20 e 30% PP-reciclado apresentaram valores inferiores ao PP-virgem, porém superior ao valor mínimo especificado.

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que a viabilidade de utilizar material PP reciclado sem comprometer os limites mínimos especificados utilizados neste artigo é de no máximo 5% de material PP reciclado, a partir deste limite; a utilização deve ser acompanhada por um extenso estudo das propriedades prioritárias (impacto, dureza, alongamento e tração) para cada tipo de aplicação (projeto).

REFERÊNCIAS

ALCÂNTARA, R. L., CARVALHO, L. H., RAMOS, S. M. L. S. “**Propriedades mecânicas de resíduos plásticos urbanos da região nordeste. I – Influência das condições de processamento.**” In: Polímeros: Ciência e Tecnologia. v.5, n.3, 1995. 42-47p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 256: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.** 2010 e 11.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.** 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 785: Standard Test Method for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials.** 2015.

BOMFIMA, A. S. C.; MACIEL, M. M. Á. D.; VOORWALD, H. J. C.; BENINI, K. C. C. C.; OLIVEIRA, D. M.; CIOFFI, M. O. H. **Effect of different degradation types on properties of plastic waste obtained from espresso coffee capsules.** In: Waste Management. v.83, 2019. 123-130p.

BRYDSON, J. A. **Plastics materials.** In: Library of Congress Cataloguing in Publication Data. 7, 1999.

FERNANDES, B. L.; DOMINGUES, A. J. **Caracterização Mecânica de Polipropileno Reciclado para a Indústria Automotiva.** In: Polímeros: Ciência e Tecnologia. v.17, n.2, 2007. 85-87p.

GRISA, A. M. C.; ZENI, M. **Análise termogravimétrica de polímero commodity polipropileno (PP) em aterro sanitário.** In: Revista Iberoamericana de Polímeros. v.9, 2008.

MUSTAFA, N. **Plastics Waste Management: Disposal, Recycling, and Reuse**. In: Marcel Dekker, Inc., New York, 1993.

OLIVEIRA, A. J. D. **Caracterização Mecânica e Reológica de Polipropileno Reciclado para a Indústria Automotiva**. In: Pontifícia Universidade Católica do Paraná. Curitiba: PUC-PR, 2006.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros Artiliber**. São Paulo: Editora Ltda, 2000.

STRAPASSON, R. **Valorização do Polipropileno Através de sua Mistura e Reciclagem**. In: Dissertação de Mestrado. Curitiba: UFPA, 2004.

WEE, J.-W.; CHOI, M.-S.; HYUN, H.-C.; HWANG, J.-H.; CHOI, B.-H. **Effect of weathering-induced degradation on the fracture and fatigue characteristics of injection-molded polypropylene/talc composites**. In: International Journal of Fatigue. v.117, 2018. 111-120p.

CAPÍTULO 3

DETERMINAÇÃO DA DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE POR NANOINDENTAÇÃO BERKOVICH DE VIDRO NIOBOFOSFATO SINTETIZADO COM ESCÓRIA DE ACIARA LD

Data de aceite: 01/07/2021

Data de submissão: 06/05/2021

Camila Ferreira da Silva

Universidade Federal Fluminense
Volta Redonda – RJ
<https://orcid.org/0000-0002-6141-9556>

Patrícia Guimarães Monteiro de Freitas

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro - RJ
<https://orcid.org/0000-0001-5946-8984>

Ronaldo Gomes de Castro Medeiros

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro - RJ
<https://orcid.org/0000-0002-7988-8289>

RESUMO: Materiais vítreos se destacam pela diversidade de composições em que podem ser obtidos. Este estudo visa investigar algumas das propriedades mecânicas de um vidro niobofosfato obtido com adição de escória siderúrgica em sua composição. Por meio da nanoindentação Berkovich foi possível mapear curvas de carga-descarregamento, obtendo a dureza e o módulo de elasticidade associados a este novo material e identificando deste modo elementos relevantes para a caracterização mecânica da superfície do vidro.

PALAVRAS - CHAVE: Vidro; Escória; Ultramicrodureza; Nanoindentação.

DETERMINATION OF HARDNESS AND MODULUS OF ELASTICITY THROUGH BERKOVICH NANOINDENTATION FOR NIOBOPHOSPHATE GLASS SYNTHETIZED WITH LD STEELSLAG

ABSTRACT: Vitreous materials stand out due to their diversity concerning their obtention. This paper aims to investigate some mechanical properties of a niobium phosphate glass added with steel slag on its chemical composition. Through Berkovich nanoindentation it was possible to map load-unload curves, obtaining the hardness and modulus of elasticity inherent to this new material and so, to identify key elements to mechanical characterization of the glass surface.

KEYWORDS: Glass; Slag; Ultramicrohardness; Nanoindentation.

1 | INTRODUÇÃO

De acordo com Shelby (2005) vidros podem ser descritos como sólidos amorfos onde não existe uma ordem de longo alcance e periodicidade em termos de arranjo atômico, exibindo uma região caracterizada como faixa de transição vítrea. Zanotto (2017), numa atualização recente, propõe uma análise mais particular do estado vítreo, ressaltando que ao seu estado de sólido não cristalino também está aliada uma contínua relaxação estrutural que o faz tender ao estado líquido numa escala infinita. Materiais vítreos se destacam pela diversidade de composições em que podem ser obtidos. Neste contexto, existem diversas

lacunas sobre as características associadas a estas novas composições vítreas em que cabe investigação.

Conforme exposto por Jiang *et. al.* (2018), durante a produção do aço - sejam aços ao carbono comum ou aços inoxidáveis – são geradas de 15% a 20% de escória para cada tonelada de produto final. Deste modo, é de crucial relevância conferir para este rejeito aplicações alternativas, visando diminuir a quantidade de escória disposta no meio ambiente.

Numa siderúrgica, a aciaria é setor onde é realizado o processo metalúrgico de refino do aço, no qual o material sofre ajustes em sua composição química visando adequá-lo para a aplicação a qual se destina (naval, aeronáutica, linha branca, entre outras). Neste contexto, escórias de aciaria LD são aquelas originadas em conversores a oxigênio do tipo Linz Donawitz, também chamados de BOF (Basic Oxygen Furnace) e BOS (Basic Oxygen Steelmaking), os quais segundo Rajesh (2010) são responsáveis por promover uma série de reações exotérmicas de oxidação no ferro gusa visando à obtenção de aço como produto final.

A adição de escórias em concreto, misturas asfálticas e para a correção da basicidade dos solos tem sido feita de forma sistemática e de acordo com Guo (2018), estas se configuram como as principais aplicações. Esta proposta difere da linha de pesquisa da qual deriva o presente trabalho, que por sua vez objetiva a investigação de propriedades de materiais vítreos.

A amostra examinada neste estudo advém de uma sucessão de testes posteriores realizados sobre uma composição piloto (SILVA *et. al.*, 2017) no intuito de otimizar as propriedades gerais apresentadas pelos predecessores.

Quanto à nanoindentação, Jian (2009) argumenta que a mesma se revela como uma técnica poderosa para fornecer propriedades mecânicas dos materiais, utilizando para isso dados obtidos com uma curva de carga-deslocamento. Huang *et. al.* (2021) pontuam que é uma tecnologia de alta precisão consistentemente utilizada para avaliar o desempenho de materiais, onde Zhou *et. al.* (2021) destacam o caráter econômico, não destrutivo e repetível do método, que exige apenas uma pequena amostra. Liu (2018) relata que a técnica foi desenvolvida nos anos 70 com o objetivo de medir a dureza em pequenos volumes de materiais e atualmente se mostra um dos métodos mais comuns para estudar propriedades mecânicas. Vgenopoulos *et al.* (2018) ressaltam que para avaliar as propriedades elásticas, i.e., nas quais as deformações sofridas não são permanentes no material, faz-se necessário observar o comportamento de recuperação do material durante o processo de descarregamento. Ainda, elucida que ao se ater a este comportamento é possível obter um parâmetro elástico conhecido como módulo de indentação, módulo de elasticidade ou módulo de Young.

A norma ISO 14577 (2015) define a dureza como a resistência de um material à penetração permanente incidida por um material mais duro, onde esta pode ser obtida sob

um alcance macro ($30\text{kN} \geq F \geq 2\text{N}$), micro ($F < 2\text{N}$; $h > 0,2\mu\text{m}$) ou nano ($h \leq 0,2\mu\text{m}$), onde F é a força aplicada no ensaio e h se refere a profundidade da penetração. A nanoindentação é ideal para avaliar a dureza de vidros, uma vez que requer uma pequena força de teste, minimizando o risco de trincas neste material frágil.

Yovanovich (2006) esclarece que o indentador Berkovich é uma pirâmide triangular de diamante, utilizado para micro e nanoindentações investigativas de vários materiais. Diante do exposto por Fischer-Crips (2011) é preferencialmente utilizado para estudos em pequena escala, visto que sua geometria piramidal de base triangular confere uma marcação mais nítida e precisa que a Vickers (que faz uso de penetrador piramidal de base quadrada), garantindo assim um melhor controle sobre o processo de indentação.

2 | MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Síntese do Material

Material vítreo foi obtido pelo método de fusão-resfriamento, utilizando como componentes o fosfato de sódio (NaPO_3), pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e escória de aciaria pulverizada. Assim, trata-se de um vidro de matriz niobofosfato. A escória utilizada é oriunda de um convertedor LD do setor de aciaria de uma usina siderúrgica integrada.

Nanoindentação

A determinação da dureza e do módulo de elasticidade da amostra se deram através do ultramicrodurômetro dinâmico DUH 211S da Shimadzu utilizando cabeçote triangular Berkovich. Cabe salientar que a amostra vítrea não sofreu qualquer tratamento térmico para alívio de tensões internas ou incremento da dureza.

Foram realizadas 9 medidas distribuídas de forma cruciforme na superfície da amostra com um espaçamento de 0,05 mm entre cada indentação e sob uma carga máxima de 50 mN. Aplicou-se uma taxa de carregamento de 13,32 mN/segundo. A Fig. 1. ilustra a distribuição das penetrações na metodologia de medida.

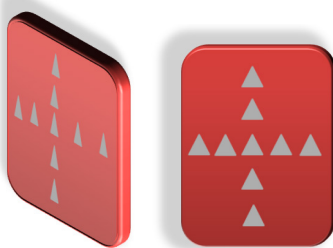


Figura 1: Posicionamento das indentações na amostra em vista frontal (a direita) e em rotação no próprio eixo (a esquerda).

Fonte: Autores (2021).

As medidas foram aferidas com o auxílio do software DUH Analysis, verificando a delimitação das indentações sob lentes objetivas com aumento de 50x para corrigir eventual empilhamento ou afundamento da superfície original do material. Para a construção das curvas características e análise dos dados foi utilizado o software Origin 6.0.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a fusão da mistura e resfriamento do fundido, obteve-se uma amostra vítrea de coloração marrom-avermelhada com relativa qualidade óptica. A análise DRX não indicou evidência de picos cristalinos, exibindo halos difusos e comprovando o caráter amorfo da amostra.

Após a devida preparação superficial do novo material, i.e., desbaste por lixamento e polimento, iniciaram-se as medidas de ultramicrodureza visando caracterização mecânica da superfície. A Fig. 2. exibe uma das nanoindentações na amostra.



Figura 2: Marca microscópica na amostra devido indentação com cabeçote Berkovich.

Fonte: Autores (2021).

Verificou-se que as cargas aplicadas não ofereceram quaisquer danos severos à homogeneidade superficial do vidro, de modo que não se observou a formação ou propagação de trincas ao redor da marca de indentação associada à penetração triangular na face da amostra. A Tabela 1 mostra os parâmetros característicos e o desvio padrão associado.

| | F_{\max} (mN) | h_{\max} (nm) | $E_{it} \cdot 10^4$ (N/mm ²) | HT115 |
|----------------------|-----------------|-----------------|--|---------|
| 1 | 50,95 | 748,1 | 6,156 | 581,223 |
| 2 | 50,95 | 749,0 | 6,165 | 546,146 |
| 3 | 50,85 | 740,8 | 6,213 | 539,523 |
| 4 | 50,85 | 738,5 | 6,260 | 626,901 |
| 5 | 50,95 | 743,2 | 6,238 | 532,302 |
| 6 | 50,93 | 746,3 | 6,125 | 542,536 |
| 7 | 50,95 | 736,2 | 6,404 | 442,760 |
| 8 | 50,93 | 738,4 | 6,491 | 501,054 |
| 9 | 50,95 | 739,2 | 6,438 | 542,969 |
| Média | 50,92 | 742,2 | 6,276 | 550,601 |
| Desvio Padrão | 0,043 | 4,683 | 0,134 | 35,136 |

Tabela 1: Dados obtidos nos testes de nanoindentação.

Fonte: Autores (2021).

As curvas carga-descarregamento das nove medidas efetuadas na amostra são exibidas a seguir. Nelas pode-se avaliar o comportamento do material quanto à profundidade da indentação em função da carga aplicada na superfície, conforme exposto na Fig. 3.

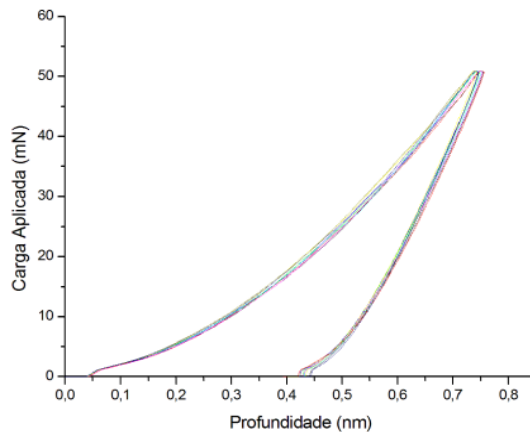


Figura 3: Curvas carga-descarregamento sobrepostas.

Fonte: Autores (2021).

A curva carga-descarregamento exibiu o comportamento típico associado a materiais

frágeis, o que condiz com a natureza vítrea da amostra obtida. A linha esquerda da curva indica a região de carregamento, enquanto a linha direita reflete a etapa de retirada da carga da superfície da amostra, ambas de forma progressiva. O pico da curva é a região na qual a máxima força foi aplicada, i.e., para este estudo uma carga de aproximadamente 50 mN está sobre o material. Um h_{\max} de 742,2 nm equivale à maior profundidade de penetração que pode ser infringida na amostra quando da aplicação da carga máxima.

O módulo de elasticidade E_{it}^* encontrado para este vidro niobofosfato com escória foi de 62,8 GPa. Outros autores encontraram resultados da mesma magnitude na investigação de seus vidros, porém, cabe salientar a natureza de cada matriz vítrea. Chorfa *et. al.* (2010), ao submeterem suas amostras à indentação Berkovich verificaram para um vidro soda-lime e para um borosilicato (Pyrex) os valores de 74 GPa e 63 GPa, respectivamente. Malzbender (2000) relata um módulo de elasticidade de 75 GPa para um substrato de soda-lime num compósito. Peng *et. al.* (2018) encontraram para vidros borosilicatos de sódio módulos de elasticidade valores situados entre 81,2 GPa até aproximadamente 89,3 GPa.

A amostra apresenta uma dureza triangular dinâmica de 5,5 GPa. Para vidros com a presença de P_2O_5 como formador na matriz, os valores de dureza encontrados neste estudo condizem com os relatados por Salama (1994), que avaliando variações na carga aplicada no teste de óxidos modificadores na matriz de fosfato encontrou valores situados entre 336 HV e 641 HV, i.e., 3,3 GPa até 6,3 GPa.

De fato, os aspectos associados à rigidez da matriz influenciam no módulo de elasticidade do material. Quanto a dureza, cabe mencionar que um aumento na energia de ligação iônica entre os átomos, o que num primeiro momento pode ser relacionada à diferença de raio iônico, implica em maior resistência tanto química quanto mecânica.

4 | CONCLUSÃO

Foi possível obter uma amostra vítrea da composição proposta, com qualidade óptica, cujo caráter amorfo foi confirmado por DRX com a ausência de picos cristalinos. Ademais, a caracterização mecânica por nanoindentação exibiu resultados coerentes onde o módulo de elasticidade e ultramicrodureza associados foram compatíveis com a literatura para a mesma classe de materiais. Sugere-se que além das investigações mecânicas, sejam efetuadas de análises de caráter físico-químico, no intuito de obter uma caracterização completa das propriedades do novo material.

REFERÊNCIAS

CHORFA, A. et al. **Glass hardness and elastic modulus determination by nanoindentation using displacement and energy methods**. *Ceramics – Silikáty*, v. 54, n. 3, p. 225-234, 2010.

FISCHER-CRIPPS, A. **Nanoindentation**. Tradução. New York: Springer, 2011.

GUO, J.; BAO, Y.; WANG, M. **Steel slag in China: Treatment, recycling, and management**. Waste Management, v. 78, p. 318-330, 2018.

HUANG, J. et al. **Nano mechanical property analysis of single crystal copper using Berkovich nano indenter and molecular dynamic simulation**. Computational Materials Science, v. 188, p. 110237, 2021.

ISO 14577-1:2015, **Metallic materials — Instrumented indentation test for hardness and materials parameters — Part 1: Test method**

JIAN, S.; JANG, J. **Berkovich nanoindentation on InP**. Journal of Alloys and Compounds, v. 482, n. 1-2, p. 498-501, 2009.

JIANG, Y. et al. **Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete—A review**. Resources, Conservation and Recycling, v. 136, p. 187-197, 2018.

LIU, K.; OSTADHASSAN, M.; BUBACH, B. **Application of nanoindentation to characterize creep behavior of oil shales**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 167, p. 729-736, 2018.

MALZBENDER, J.; DE WITH, G.; DEN TOONDER, J. **Determination of the elastic modulus and hardness of sol-gel coatings on glass: influence of indenter geometry**. Thin Solid Films, v. 372, n. 1-2, p. 134-143, 2000.

PENG, H. et al. **Variation of hardness and modulus of sodium borosilicate glass irradiated with different ions**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 435, p. 214-218, 2018.

RAJESH, N.; KHARE, M.; PABI, S. **Feed forward neural network for prediction of end blow oxygen in LD converter steel making**. Materials Research, v. 13, n. 1, p. 15-19, 2010.

SALAMA, S.; EL-BATAL, H. **Microhardness of phosphate glasses**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 168, n. 1-2, p. 179-185, 1994.

SHELBY, J. **Introduction to glass science and technology**. Tradução. 2. ed. [s.l.] Royal Society of Chemistry, 2005.

SILVA, C. et al. **Síntese e caracterização elipsométrica de vidro à base de escória de distribuidor**. Anais do Congresso Anual da ABM, 2017.

VGENOPOULOS, D. et al. **Nanoindentation analysis of oriented polypropylene: Influence of elastic properties in tension and compression**. Polymer, v. 151, p. 197-207, 2018.

YOVANOVICH, M. **Micro and macro hardness measurements, correlations, and contact models**. 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Anais. Reno, Nevada: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2006.

ZANOTTO, E.; MAURO, J. **The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 471, p. 490-495, 2017.

ZHOU, Z. et al. **Estimating macrofracture toughness of sandstone based on nanoindentation.** Geofluids, v. 2021, p. 1-10, 2021.

RESÍDUO DE INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO: FONTE PARA DESENVOLVIMENTO DE VIDROS E VITROCERÂMICOS

Data de aceite: 01/07/2021

Data de submissão: 06/05/2021

Thariany Sanches Leme

Universidade Estadual Paulista – Faculdade de
Ciências e Tecnologia – FCT/Unesp
Presidente Prudente – São Paulo
<http://lattes.cnpq.br/1843387011378590>

Flavia Landgraf Cuzzati

Universidade Estadual Paulista – Faculdade de
Ciências e Tecnologia – FCT/Unesp
Presidente Prudente – São Paulo
<http://lattes.cnpq.br/6318015591805062>

Silvio Rainho Teixeira

Universidade Estadual Paulista – Faculdade de
Ciências e Tecnologia – FCT/Unesp
Presidente Prudente – São Paulo
<http://lattes.cnpq.br/9256541983393135>

Agda Eunice de Souza

Universidade Estadual Paulista – Faculdade de
Ciências e Tecnologia – FCT/Unesp
Presidente Prudente – São Paulo
<http://lattes.cnpq.br/6770941534966452>

RESUMO: O setor de fundição tem um papel importante na economia do Brasil. Além de fornecer seus produtos para diversos segmentos, também contribui para a sociedade atendendo à demanda da reciclagem de sucata metálica. No entanto, ao mesmo tempo, geram diversos resíduos sólidos, alguns deles, considerados perigosos, contaminantes ou prejudiciais ao meio ambiente, se dispostos de maneira incorreta.

Dentre estes resíduos, estão as escórias, um subproduto proveniente do processo de fundição do metal. Para este trabalho, foi estudado o potencial da escória de fundição de ferro para o desenvolvimento de um material vítreo e vitrocerâmico. A escória foi combinada com cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e carbonato de potássio (K_2CO_3), mediante cálculos estequiométricos para obtenção de um vidro do sistema SiO_2 - CaO - Al_2O_3 . Para isso, a escória e a cal hidratada foram caracterizadas, inicialmente, por fluorescência de Raios X (FRX) para determinação sua composição química. Essa mistura foi fundida à uma temperatura de 1450°C e vertida em água destilada para promover um resfriamento rápido (método melt-quenching). O vidro e o material vitrocerâmico foram caracterizados usando diferentes técnicas analíticas, como difratometria de Raios X (DRX), FRX, calorimetria exploratória de varredura (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que o material obtido após a fundição foi um vidro silicato, com temperatura de transição vítrea em torno de 715°C e temperatura de cristalização de fases em torno de 900°C . O vidro obtido foi pulverizado, pastilhado e tratado termicamente para obtenção do vitrocerâmico. O material vitrocerâmico apresentou três fases cristalinas em meio à matriz vítrea, a Akermanite, a Mervinite e um Silicato de Alumínio-Cálcio. As imagens de MEV deste material mostraram uma variação na morfologia, possivelmente relacionada às diferentes fases formadas, além de regiões características de uma matriz vítrea.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos, Escória, Vidros, Vitrocerâmico.

FOUNDRY INDUSTRY WASTE: SOURCE FOR GLASS AND VITROCERAMIC DEVELOPMENT

ABSTRACT: The foundry sector has an important role in the Brazilian economy. In addition to supplying its products to several segments, it also contributes to society by meeting the demand for recycling metallic waste. However, at the same time, they generate several solid residues, some of which are considered dangerous, contaminants or harmful to the environment, if disposed of incorrectly. Among these wastes are slag, a by-product from the metal smelting process. For this work, the potential of iron smelting slag for the development of a glassy and glass-ceramic material was studied. The slag was combined with hydrated lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) and potassium carbonate (K_2CO_3), using stoichiometric calculations to obtain the glass of SiO_2 - CaO - Al_2O_3 system. For this, the slag and hydrated lime were initially characterized by X-ray fluorescence (FRX) to determine their chemical composition. This mixture was melted at a temperature of 1450°C and poured into distilled water to promote rapid cooling (melt-quenching method). Glass and glass-ceramic materials were characterized using different analytical techniques, such as X-ray diffractometry (XRD), FRX, differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the obtained material after casting was silicate glass, with a glass transition temperature around 715°C and phase crystallization temperature around 900°C . The glass obtained was pulverized, pelleted and thermally treated to obtain the glass ceramic. The glass-ceramic material presented three crystalline phases in the middle of the glass matrix, Akermanite, Mervinite and Aluminum-Calcium Silicate. The SEM images of this material showed a variation in morphology, possibly related to the different phases formed, in addition to characteristic regions of a vitreous matrix.

KEYWORDS: Waste, Slag, Glass, Vitroceramic.

1 | INTRODUÇÃO

A indústria de fundição representa um importante segmento econômico destacando-se pela produção de bens intermediários, fornecendo seus produtos para as indústrias de diversas áreas. Entre estes, sobressaem as indústrias automobilísticas, de construção ferroviária e naval, de bens de capital (principalmente máquinas e implementos agrícolas) e de base, como a siderúrgica (CASOTTI, et al., 2011).

A Indústria de fundição é dividida de acordo com a composição dos metais a serem fundidos e com o tipo de processo de fundição utilizado. Em relação à composição química dos metais, os fundidos utilizados são classificados como ferrosos, aço e não ferrosos. Os metais ferrosos são ligas de ferro com carbono, contendo teores de carbono superiores a 2%, ou ainda ferro fundido branco, mesclado, cinzento, nodular, vermicular e maleável. Já o aço é uma liga de ferro-carbono contendo valores inferiores a 2% de carbono em sua composição. Entre os metais não ferrosos, estão presentes os fundidos em alumínio, zinco, cobre e magnésio (TAKATA, 2002; BNDS, 2011).

Na indústria global de fundição, a China se destaca como a maior produtora, com mais de um terço da produção mundial, seguida pelos Estados Unidos e a Rússia. Já o Brasil, ocupa a sétima posição nesta lista, entregando um total de 3 milhões de toneladas

por ano (BNDS, 2011).

De acordo com a ABIFA – Associação Brasileira de Fundição, os fundidos de ferro representam a maior parcela da produção da indústria de fundição, ocupando o primeiro lugar num ranking produtivo. Somente no primeiro mês do ano de 2021, a produção de fundidos ferrosos alcançou 145.907 toneladas. A principal demanda para essa produção é o setor automotivo, responsável por quase 50% do mercado nacional (ABIFA, 2020).

É evidente, que ao mesmo tempo em que o setor de fundição contribui com a economia do país e, consequentemente, com a sociedade, atendendo à demanda da reciclagem de sucata metálica, também possui um alto risco de impacto ambiental por gerar uma série de resíduos potencialmente contaminantes (DIEHL, 1996; MORAES, 2013).

De uma maneira geral, o processo de fundição consiste na preparação, fusão e refino de insumos metálicos, seu vazamento em moldes e na limpeza e acabamento das peças brutas assim obtidas (MOTICELLI, 1994). Em outras palavras, o processo de fundição consiste na fabricação de peças metálicas por meio do preenchimento, com metal líquido, de um molde cuja cavidade apresenta dimensões similares às da peça que se deseja produzir (BNDS, 2011). O molde de areia verde é o mais usado, graças ao seu baixo custo, facilidade tecnológica e também de restauração e reutilização. Ela é composta por sílica, cromita, zircônia, entre outros, e é associada à uma argila e uma resina.

Os resíduos sólidos gerados são constituídos em sua maioria pelas areias, usadas na confecção dos moldes e machos e escórias, que são geradas como um subproduto no processo de fundição, dentre outros em menor escala. Estima-se que, para cada quilo de peça fundida produzida, são utilizadas entre 0,8 e 1 Kg de areia para confecção do molde (DANTAS, 2003). Após o processo de desmoldagem e reaproveitamento da areia para novos moldes, 10% deve ser rejeitada, passando a ser considerada como resíduo (BNDES, 2011).

Já a geração de escória no processo de fundição, por exemplo, chega a 5 kg de resíduo a cada 100 kg de ferro fundido (SIEGEL 1982; CASPERS, 1999). A escória é, portanto, o segundo resíduo mais produzido pela indústria de fundição e se classifica como Escória de Fundição e Escória de Alto Forno. Devido às elevadas temperaturas de fusão, originam-se impurezas não metálicas, que, graças à diferença de densidade e insolubilidade, se separam do metal. A escória formada varia de acordo com o metal utilizado e também com o processo de fundição escolhido. A partir da Escória de Fundição, há a Escória Granulada, que é resfriada rapidamente com jatos de água frios. Essa é amorfa, ou seja, não possui uma organização cristalina. Outro processo utilizado é a inserção da escória em uma roda dentada com água, a qual arremessa os grãos ao ar, gerando a chamada Escória Pelotizada. Tratando-se da Escória de Alto Forno, vindo da produção de Ferro Gusa, há ainda, mais duas classificações: a Escória Bruta de Alto Forno, resfriada ao ar livre e lentamente, gerando pedras brutas e maciças, e a Escória Granulada de Alto Forno, também resfriada rapidamente e com jatos de água fria, porém, ao se granular, acaba se

vitrificando (BNDS, 2011).

Além destes, há outros resíduos em menor quantidade, tais como o cavaco da usinagem, a lama de tratamento de água e o pó de exaustão da preparação da areia, moldes, entre outros. Desse processo, são gerados resíduos sólidos, que caracteriza o maior problema enfrentado pelas indústrias de fundição (DENG e TIKALSKY, 2006).

A composição química destes resíduos varia de acordo com o metal fundido e o tipo de processamento, porém alguns elementos são comuns e majoritários. A escória, por exemplo, possui, majoritariamente, óxido de silício (SiO_2), óxido de magnésio (MgO), óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de alumínio (Al_2O_3) (FREITAS, 2018).

Em função da geração destes resíduos, muitos estudos têm sido desenvolvidos visando seu aproveitamento como subprodutos para materiais da construção civil, dando a eles possibilidades de utilização, agregando valores e possibilitando sua destinação ambientalmente adequada.

A areia descartada de fundição, por exemplo, tem sido avaliada como aditivo e/ou substituinte em matriz de cerâmica vermelha (LUO et al, 2014; HOSSINEY et al, 2018; PALUDO e BRAGANÇA, 2020), concreto (MARTINS et al, 2019; GURUMOORTHY e ARUNACHALAM, 2016; ANDRADE et al, 2018; MAKUL e SUA-IAM, 2018) e pavimentação (YAZOGHLI-MARZOUK et al, 2014; DYER et al. 2018).

As escórias de fundição também têm sido utilizadas em diversos materiais do setor civil, incorporados e/ou em substituição a algum componente, tais como em argamassas (ROSSA JR e PORTELLA, 2012; LEONARDO, 2006), concreto (RESCHKE, 2003; PAGNUSSAT, 2004; CECATTO, 2003, SANTOS, 2021) e cerâmica (BIGÉLLI, 2005; RIBEIRO, 2008; TEIXEIRA, 2014; TEIXEIRA, 2018).

No que diz respeito à produção de vidros e vitrocerâmicos, poucos trabalhos da literatura têm mostrado o uso dos resíduos da indústria de fundição como componente de produção destes materiais. SILVA et al., (2020), por exemplo, utilizou areia descartada de fundição associado a um resíduo indústria de papel e celulose (grits e lama de cal) para a fabricação de materiais vitrocerâmicos.

Neste contexto, buscou-se, neste trabalho, avaliar o potencial de utilização da escória da indústria de fundição de ferro para o desenvolvimento de um material vítreo e vitrocerâmico para ser aplicado no setor de construção civil.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Desenvolvimento do material vítreo

O Resíduo de fundição utilizado neste trabalho para o desenvolvimento do material vítreo foi à escória de fundição de ferro. O resíduo foi triturado em um britador de mandíbula, passado na peneira com abertura de 0,595 mm (30 mesh) e misturado com carbonato de potássio (K_2CO_3) e cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). O carbonato de potássio foi utilizado para

diminuir o ponto de fusão do dióxido de silício presente nas escórias (principal componente de formação do vidro silicato), e a cal hidratada, para favorecer um equilíbrio químico devido às quebras de ligações induzidas pelo carbonato de potássio.

A composição para obtenção do vidro foi elaborada a partir dos dados da análise química por fluorescência de Raios X (FRX) da escória, calculados estequiometricamente e com o auxílio do diagrama de fases do sistema ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (Figura 1).

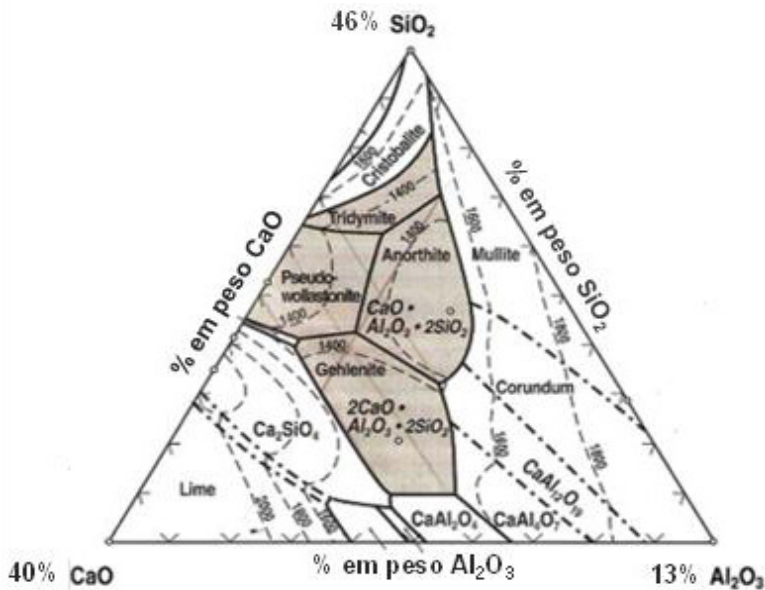


Figura. 1: Diagrama de fase do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

Fonte: HOLLAND and BEALL (2012).

A Tabela 1 mostra a composição da mistura utilizada para a obtenção do vidro.

| Mistura (g) | | Óxidos (%) | |
|-------------------------|----|-------------------------|----|
| Escória | 90 | SiO_2 | 46 |
| Ca(OH)_2 | 60 | CaO | 40 |
| K_2CO_3 | 30 | Al_2O_3 | 13 |

Tabela 1: Composição da mistura para obtenção do vidro.

Fonte: Autora.

Após a composição ter sido formulada, utilizou-se o método de Chengyu e Ying (1983) para determinar a temperatura de fusão do vidro. Este método é válido apenas para temperaturas de fusão abaixo de 1500°C , para vidros de silicatos. Ele fornece uma

expressão empírica, descrita pela equação (1), que permite determinar a temperatura de fusão para a composição desejada de acordo com as porcentagens de massa de óxidos presentes.

$$T_m = 1400 + C_i \cdot P_i + \dots C_n \cdot P_n$$

(1)

A Tabela 2 apresenta as constantes numéricas associadas às porcentagens de óxidos que podem estar presentes na composição formulada. A constante numérica na equação (1) é representada por C_i ($i = 1, 2, \dots, n$) e o P_i são as frações (%) de óxidos presentes.

| Óxidos | Constante Numérica (C_i) | | Óxidos | Constante Numérica (C_i) | |
|------------------------------------|--|------------------------------|------------------------|------------------------------|---------------|
| SiO₂ | 3.6 (≥75%) 5.1 (50-60%) 5.9 (30-40%) | 4.4 (60-70%) 5.5 (40-50%) | BaO | -3.0 (>15%) -4.5 (<10%) | -3.9 (10-15%) |
| Al₂O₃ | 3.0 (>20%) 5.5 (10-15%) 6.5 (<5%) | 4.5 (15-20%) 6.0 (5-10%) | ZnO | -5.0 (>5%) | -3.5 (<5%) |
| B₂O₃ | -5.0 (>15%) -7.0 (<10%) | -6.0 (15-10%) | SrO | -5.0 | |
| CaO | -5 | | Li₂O | -12 | |
| MgO | -3 | | Na₂O | -10.0 (>15%) | -11.0 (<15%) |
| PbO | -3.5 (>60%) -3.5 (<15%) | -4.0 (15-60%) | K₂O | -9.0 (>15%) | -10.0 (5-15%) |

Tabela 2: Constantes numéricas para diferentes óxidos (%) para vidro de silicato.

Fonte: CHIANG (1983).

A composição foi colocada em cadinhos de alumina (5 cm de diâmetro por 10 cm de altura) e levadas ao forno (equipamento SERVIFOR-1700°C, modelo SF-M220605) para fusão. O processo de fusão foi realizado a partir da temperatura ambiente, utilizando taxa de aquecimento de 20°C/min até 1450°C, na qual foi mantida por uma hora. Posteriormente, o cadinho de alumina foi retirado e o líquido foi vertido rapidamente em um recipiente contendo água destilada, para que ocorresse o resfriamento rápido do vidro sem passar por processos de cristalização (processo *melt-quenching*). O vidro obtido foi macerado em almofariz de alumina, passado na peneira com abertura de 0,088 mm (170 mesh) e caracterizado por difração e fluorescência de Raios X (DRX, Shimadzu XRD-6000 e FRX, Shimadzu EDX-7000, respectivamente) e técnicas de análise térmica (análise térmica

diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG), TA Instruments, SDQ-600).

2.2 Desenvolvimento do material vitrocerâmico

Para o desenvolvimento do material vitrocerâmico, uma parcela de pó do vidro, obtido pelo processo de fusão e resfriamento (melt-quenching), foi utilizada para confeccionar pastilhas de 1 cm de diâmetro e massa igual a 0,5 g. As pastilhas foram prensadas com uma força de 20 KN, aplicada por 3 min, usando uma prensa manual uniaxial Shimadzu. As pastilhas foram submetidas ao tratamento térmico até a temperatura do pico de cristalização (900°C), com uma taxa de aquecimento 10°C/min, com permanência 90 min, para obtenção de um material vitrocerâmico. A temperatura de cristalização usada para o tratamento térmico foi obtida mediante os dados de análise térmica do vidro preparado inicialmente.

As pastilhas tratadas foram caracterizadas por DRX, para determinar as fases cristalinas, por FRX para determinação da porcentagem dos óxidos majoritários e por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Carl Zeiss, EVO LS 15) para observar a morfologia dos cristais em meio a região amorfa. Para obtenção das imagens, uma pastilha do material vitrocerâmico foi submetida a um ataque químico com solução aquosa de 0,5% de ácido fluorídrico (HF) por 60 segundos, para evidenciar as possíveis regiões cristalizadas da amostra.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização da escória e do material vítreo

3.1.1 Análise Química

Os resultados quali-quantitativos da análise química por de FRX (% óxidos) da composição da escória e da cal hidratada, utilizadas na composição do vidro, são observados na Tabela 3.

| Óxidos | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | MnO | CaO | MgO | TiO ₂ | Cr ₂ O ₃ | K ₂ O | SrO | P.F |
|---------------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-------|------------------|--------------------------------|------------------|------|-------|
| Escória (%massa) | 49,0 | 16,4 | 11,5 | 5,2 | 2,6 | 2,0 | 0,8 | 0,5 | 0,4 | - | 10,0 |
| Cal Hidratada (%massa) | 1,37 | 0,21 | 0,31 | 0,07 | 39,97 | 27,91 | - | - | 0,09 | 0,05 | 30,13 |

Tabela 3: Análise química por FRX da escória e da cal hidratada.

Fonte: Autora.

Nota-se que a composição química predominante da escória é SiO_2 , apresentando cerca de 49% da sua massa total, seguindo de Fe_2O_3 (16,4%) e Al_2O_3 (11,5%). É importante destacar que o alto teor de sílica presente na escória caracteriza-a como um material potencialmente importante para produção de vidros, tendo em vista que o SiO_2 corresponde ao óxido formador da rede de um material vítreo (vidro silicato).

A composição química da cal hidratada mostra a predominância de, aproximadamente, 40% em massa de óxido de cálcio (CaO). Essa concentração majoritária de CaO contribuiu para que composição elaborada fosse determinada por meio do diagrama de fases ternário SiO_2 - Al_2O_3 - CaO . Além do CaO , a cal hidratada também possui o óxido de magnésio (MgO) como um componente majoritário (~28% em massa).

3.1.2 Difratometria de Raios X (DRX)

A Figura 2 apresenta o difratograma de Raios X da escória. Observa-se, neste difratograma, picos correspondentes à fase cristalina de SiO_2 e picos com menor intensidade correspondentes às fases cristalinas de Fe_2O_3 e Al_2O_3 , confirmando os dados obtidos na análise química do resíduo, mostrada na Tabela 3.

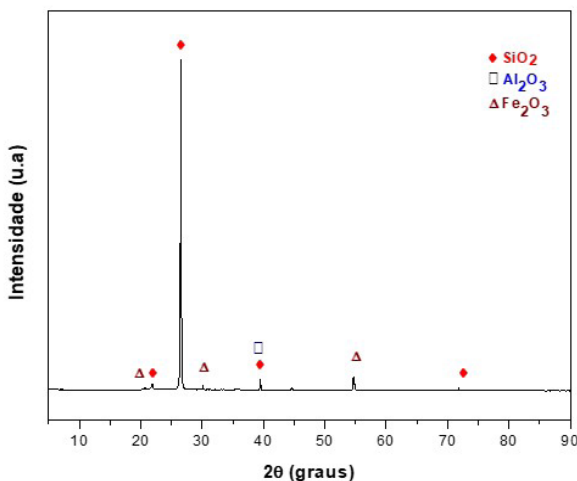


Figura 2: Difratograma de Raio X da mistura das escórias.

Fonte: Autora.

A Figura 3 mostra o difratograma de Raios X do vidro obtido por meio do método fusão-resfriamento. Nele, observa-se ausência de picos de fases cristalinas, mostrando uma banda característica de material amorfo, em torno da posição $2\theta = 30^\circ$.

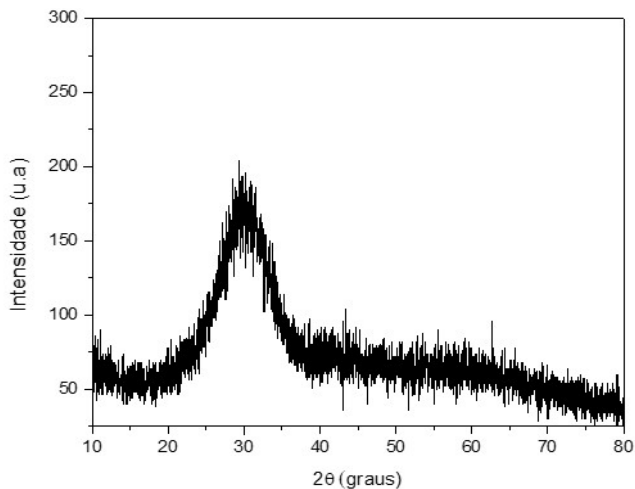


Figura 3: Difratoograma de Raio X do material vítreo.

Fonte: Autora.

3.1.3 Análise Térmica

Na Figura 4 pode-se observar os resultados da calorimetria exploratória diferencial (DSC) do vidro, durante o aquecimento até 1200°C, com taxa de 25°C/min. Pode-se observar reações térmicas características do vidro, como, por exemplo, a temperatura de transição vítrea (T_g) em 715°C, a temperatura de início de cristalização (T_x) em 857°C e a temperatura do pico de cristalização (T_p) em 900°C. A partir do valor da T_p foi possível tratar termicamente o material vítreo para obtenção do vitrocerâmico.

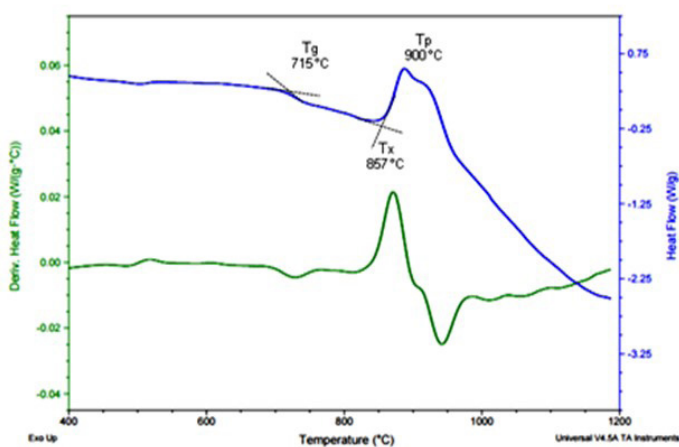


Figura 4: Termograma (DSC) 25°C /min do vidro.

Fonte: Autora.

3.2 Caracterização do material vitrocerâmico

3.2.1 Análise Química (FRX)

A Tabela 4 apresenta os resultados quali-quantitativos da análise química por FRX do material vitrocerâmico, ou seja do vidro cristalizado, após o tratamento térmico.

| Óxidos | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | MnO | Fe ₂ O ₃ |
|------------|------------------|-------|-------|--------------------------------|------------------|------|--------------------------------|
| % em massa | 44,85 | 18,49 | 12,36 | 10,9 | 10,81 | 2,67 | 1,44 |

Tabela 4: Análise química por FRX do material vitrocerâmico.

Fonte: Autora.

A partir dos dados mostrados na Tabela 4, pode-se observar, em porcentagem mássica, os principais óxidos encontrados na composição química da vitrocerâmica. É possível notar que, dentre os óxidos majoritários da composição, estão o óxido de silício (SiO₂), óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO). Como já mencionado, a sílica é um formador da rede vítrea, que, em condições usuais de fusão e resfriamento, formam os vidros de silicatos. Os óxidos de cálcio e magnésio atuam como modificadores de rede, pois rompem a estrutura vítrea quando são introduzidos, diminuindo a viscosidade e, consequentemente, a temperatura de fusão, auxiliando, também, na cristalização de algumas fases.

3.2.2 Difratometria de Raios X (DRX)

A Figura 5 mostra o difratograma de Raios X do material vitrocerâmico. Observa-se a formação de duas fases predominantes: Akermanite (Ca₂Mg(Si₂O₇)) e Merwinite (Ca₃Mg(SiO₄)₂), identificadas pelas fichas cristalográficas JPCDF 79-2424 e 35-591, respectivamente. A formação destas fases cristalinas concorda com a composição química do material vitrocerâmico mostrado da Tabela 4. Note que a presença do Mg na estrutura cristalina da Akermanite e Merwinite pode ser justificada pela sua concentração relevante na cal hidratada, utilizada na formulação do material vítreo. Além das fases Akermanite e Merwinite, foram identificados picos de uma terceira fase, que corresponde a um Silicato de Alumínio e Cálcio. Note ainda que a linha base do gráfico mostra um halo em torno de 2 θ = 35°, indicando que ainda há um percentual de fases amorfas na amostra, o que caracteriza-a como um material vitrocerâmico.

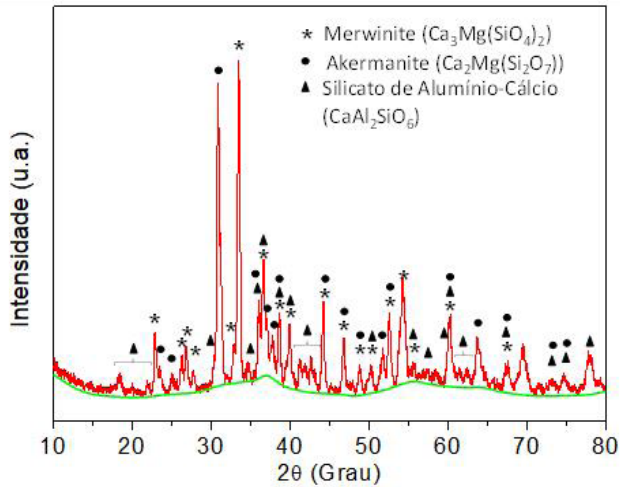


Figura 5: Difratoograma de Raio X do material vitrocerâmico.

Fonte: Autora.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do material vitrocerâmico pode ser observada nas imagens de MEV mostradas na Figura 6. Nota-se a presença de partículas com morfologias diferentes cristalizadas em meio à região vítrea. Essa região vítrea, indicada pelas setas nas imagens, tem uma aparência esponjosa decorrente do ataque químico com ácido fluorídrico. Já as partículas cristalinas, com morfologias diversas (octaedros, cuboides, cubos ou outras formas irregulares) podem estar associadas às diferentes fases cristalinas presentes na amostra, identificadas pela difração de Raios X.

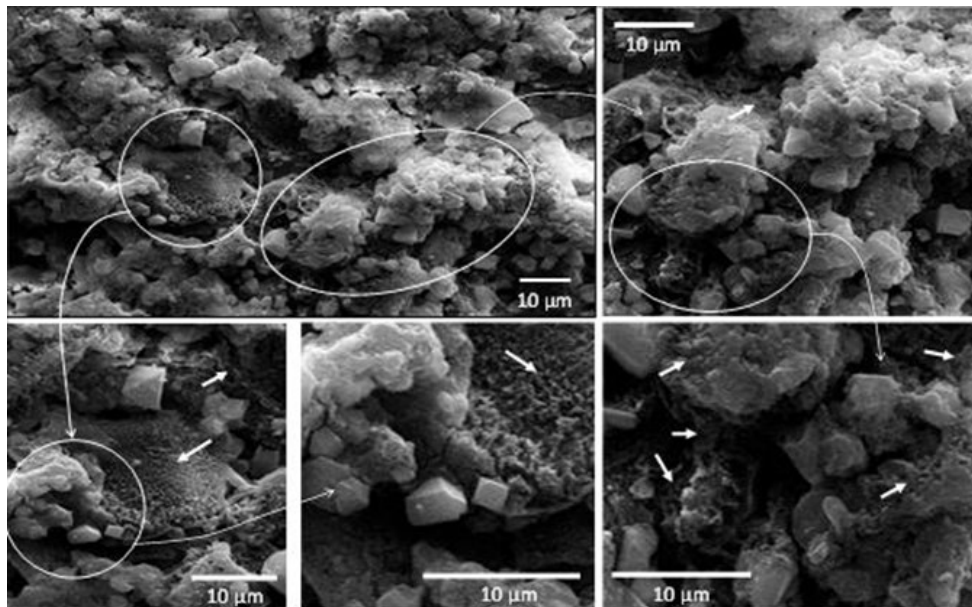


Figura 6: Imagem de MEV do material vitrocerâmico tratada a 900°C por 1,5h.

Fonte: Autora.

4 | CONCLUSÕES

Os estudos realizados neste trabalho mostraram que a escória da indústria de fundição de ferro com alto teor de SiO_2 presente em sua composição, aliada à cal hidratada, que possui alto percentual de CaO , permitiram obter um material vítreo pertencente ao sistema ternário $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$. A partir do material vítreo produzido, submetido a um tratamento térmico controlado, foi possível obter um material vitrocerâmico com três fases cristalinas (Akermanite, Merwinite e Silicato de Alumínio-Cálcio) em meio à matriz vítrea. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram, portanto, o potencial de utilização do resíduo escória, produzido pela indústria de fundição de ferro, como um material potencialmente viável para fabricação de vidros e vitrocerâmicos. Estes resultados indicam, portanto, uma contribuição nesta área de conhecimento, sugerindo novos rumos à utilização deste resíduo, reduzindo impactos ambientais e contribuindo com o setor de construção civil no que diz respeito ao uso de vidros e vitrocerâmicos.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela concessão de Bolsa de Mestrado e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais.

REFERÊNCIAS

ABIFA. **Anuário ABIFA 2020**. Disponível em: <<https://www.abifa.org.br/revista32/>>. Acesso em: 03 maio 2021.

ABIFA. **Anuário ABIFA 2017**. Disponível em: <<https://www.abifa.org.br/industria-de-fundicao-inicia-2021-com-crescimento-da-producao-e-do-consumo-interno/>>. Acesso em: 03 maio 2021.

ANDRADE, L.B., CARNIN, R.L.P., ANDRADE PINTO, R.C. **Areia descartada de fundição para uso em concreto de cimento Portland: análise do agregado**. Revista Matéria, 23(3) (2018), 1-14.

BIGÉLLI, E.M. **Utilização de escória de chumbo em cerâmica vermelha**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

BNDES. **Indústria de fundição: situação atual e perspectivas**. Disponível em: <[https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/1721/2/a bs 33 indústria de fundição - situação atual e perspectivas_p.pdf](https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/1721/2/a%20bs%2033%20ind%C3%BAstria%20de%20fundi%C3%A7%C3%A3o%20-%20situa%C3%A7%C3%A3o%20atual%20e%20perspectivas.pdf)>. Acesso em: 06 fev.2019.

CASOTTI, B.P. et al. **Indústria de fundição: situação atual e perspectivas**. BNDES Setorial 33, p. 121-162

CASPERS, K. H. Fusão de ferro fundido sintético em forno cubilô. In: FUNDIÇÃO E SERVIÇOS. Aranda Editora Técnica: Março, 1999.

CECCATTO, D.M. **Avaliação da utilização de escória granulada de fundição (EGF) como substituição de parte do cimento em concreto – propriedades mecânicas**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003

CHENGYU, W and YING, T. **Calculation of the melting temperatures of silicate glasses**. Glass Technol. 24 (1983) 278–282.

CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. III; KINGERY, W.D. **Physical ceramics: Principles for ceramic science and engineering**. New York, John Wiley & Sons, 1997, cap. 1, p. 1-95.

DANTAS, J. M. **Montagem, Comissionamento e Operação de um Sistema de Recuperação de Areia de Fundição: Regenerador Térmico - Plano de Trabalho da Fase II**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – São Paulo. Nov. 2003.

DENG A. and TIKALSKY, P.E. **Metallic characterization of foundry by-products per waste streams and leaching protocols**. Journal of Environmental Engineering. 2006

DIEHL, M.D. **Planejamento da regeneração de areias de fundição**. Anais do 51º Congresso Anual da ABM - Internacional; 1996; Porto Alegre, Brasil. São Paulo: ABM; 1996. p. 457-476.

DYER, P. P.O.L. et al. **Coppio. Environmental characterization of Foundry Waste Sand (WFS) in hot mix asphalt (HMA) mixtures**. Construction and Building Materials 171 (2018) 474-484.

FREITAS, S.M.A.C. **Escória de Aciaria: Caminhos para uma gestão sustentável**. Tese (Doutorado). Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.

GOMES, M.T.O. et al. **Indústria brasileira de fundição: segmento de peças para o setor automotivo**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 4, p. [129]-144, set. 1996.

GURUMOORTHY, N. and ARUNACHALAM K. **Micro and mechanical behaviour of Treated Used Foundry Sand concrete**. Construction and Building Materials 123 (2016) 184-190.

HOLAND, W.; BEALL, G. **Glass-ceramic technology**. 2 ed. Westerville, The American Ceramic Society, 2002, 372 p.

HOSSINEY, N. et al. **In-plant production of bricks containing waste foundry sand - A study with Belgaum foundry industry**. Case Studies in Construction Materials 9 (2018) e00170.

LEONARDO, A. **Reciclagem de escória cristalizada para produção de argamassas**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2006.

LUO, HUAN-LIN et al. **Waste Foundry Sand Reused as Clay Replacement for Tile Manufacture**. International Journal of Transportation Science and Technology 3(4) (2014) 339-351

MAKUL, N. and SUA-IAM, G. **Innovative utilization of foundry sand waste obtained from the manufacture of automobile engine parts as a cement replacement material in concrete production**. Journal of Cleaner Production 199 (2018) 305-320.

MARTINS, M.A.B. et al. **Study on waste foundry exhaust sand, WFES, as a partial substitute of fine aggregates in conventional concrete**. Sustainable Cities and Society 45 (2019) 187-196.

MORAES, C.A.M. et al. **Elaboração de plano de gerenciamento de resíduos sólidos de empresas de fundição de ferro fundido de pequeno porte**. Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 10, n. 4, p. 296-302, 2013

MOTICELLI, C.A. **A competitividade da Indústria Brasileira de Fundição**. Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação do Instituto de Economia. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

PAGNUSSAT, D.T. **Utilização de escória granulada de fundição (EGF) em blocos de concreto para pavimentação**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

PALUDO, H.L. e BRAGANÇA S.R. **Maximization of the use of casting sand residue in the production of fired ceramic bricks**. REM, Int. Eng. J., Ouro Preto, 73(3), (2020), 337-343.

RESCHKE, J.S. **Escória Granulada de Fundição como substituição ao cimento em concretos: avaliação de propriedades relacionadas com a durabilidade**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

RIBEIRO, R.A.C. **Desenvolvimento de novos materiais cerâmicos a partir de resíduos industriais metal – mecânicos**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

ROSSA JR, J. e PORTELLA, K.F. **Adição de escória de alto forno em argamassas colantes do tipo AC-I**. Cerâmica, 58 (2012) 542- 548.

SANTOS, L.F. et al. **Characterization and reuse of spent foundry sand in the production of concrete for interlocking pavement.** Journal of Building Engineering (36) 2021, 102098.

SIEGEL, M. Fundição. São Paulo: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS, 1982.

SILVA, L.M. et al. **Utilization of discarded foundry sand (DFS) and inorganic waste from cellulose and paper industry for the manufacture of glass-ceramic materials.** Cerâmica, 66 (2020) 413-420.

TAKATA, J. T. **Análise do mercado de fundição dos metais ferrosos no brasil.** 2002. 141f. Dissertação de Mestrado, Escola de administração de empresas de São Paulo – FGV, São Paulo, SP, 2002.

TEIXEIRA, A.S.M.N. et al. **Uso da escória granulada de fundição em massa argilosa para produção de cerâmicas estruturais: uma prospecção tecnológica.** Revista GEINTEC, 4(3) (2014) 1244-1251.

TEIXEIRA, A.S.M.N.; SOARES, R.A.L.; TEIXEIRA, P.R.S. **Estudo e Avaliação do Uso e Escória Granulada de Fundição na Produção de Cerâmicas Estruturais.** Cerâmica Industrial, 23(2) (2018) 36-40.

TEIXEIRA, S.R. et al. **Characterization of a wollastonite glass-ceramic material prepared using sugar cane bagasse ash (SCBA) as one of the raw materials.** Materials Characterization 98 (2014) 209–214

YAZOGHLI-MARZOUK, O. et al. **Recycling foundry sand in road construction–field assessment.** Construction and Building Materials 61 (2014) 69-78

CARACTERIZAÇÃO DA CARBURIZAÇÃO EM AÇOS HP POR MICROSCOPIA MAGNETO-ÓTICA KÉRR

Data de aceite: 01/07/2021

Data de submissão: 07/05/2021

Cayo Vinicius da Silva Lima

Universidade Federal do Rio de Janeiro
– LNDC/Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais
Rio de Janeiro – RJ
<http://lattes.cnpq.br/9529017580030658>

Thiago Tôres Matta Neves

Universidade Federal do Rio de Janeiro
– LNDC/Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais
Rio de Janeiro - RJ
<http://lattes.cnpq.br/6140889200647784>

Clara Johanna Pacheco

Universidade do Estado do Rio de Janeiro –
Instituto de Física
Rio de Janeiro - RJ
<https://orcid.org/0000-0002-1130-4910>

Luiz Henrique de Almeida

Universidade Federal do Rio de Janeiro –
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais
Rio de Janeiro - RJ
<https://orcid.org/0000-0002-1129-2024>

Gabriela Ribeiro Pereira

Universidade Federal do Rio de Janeiro
– LNDC/Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais
Rio de Janeiro - RJ
<http://lattes.cnpq.br/3243313265625272>

RESUMO: Aços austeníticos HP são usados na produção de tubos para fornos de reforma a vapor em função de suas propriedades a altas temperaturas. Devido às condições de operação a que são submetidos, estes tubos tendem a apresentar falhas principalmente pelo surgimento de trincas de fluência. No entanto, em alguns casos, danos moderados por carburização na parede interna foram identificados, o que pode ocasionar uma falha prematura. Neste fenômeno a matriz austenítica apresenta um empobrecimento de cromo gerando alterações em seu comportamento magnético. A fim de caracterizar magneticamente esta região, neste trabalho foi empregada a técnica de Microscopia Magneto-Ótica Kerr, que consiste na observação de alterações da polarização de um feixe de luz refletido resultantes da interação entre um feixe de luz linearmente polarizado com os elétrons da superfície de um material. Foram realizadas análises qualitativas, por meio de imagens, e análises quantitativas, através do levantamento da curva de histerese, em uma amostra de aço HP que sofreu carburização durante a operação. A partir destas análises foi possível identificar, na região carburizada, o comportamento ferromagnético da matriz e o comportamento paramagnético dos carbeto.

PALAVRAS-CHAVE: Microscopia Kerr, domínios magnéticos, aço HP, danos por carburização.

CHARACTERIZATION OF CARBURIZATION IN HP STEELS BY MAGNETO-OPTICAL KERR MICROSCOPY

ABSTRACT: HP austenitic steels are used in the production of reformer furnace tubes as a result of their properties at high temperatures. Due to the service conditions to which they are exposed, these tubes tend to present creep failure. In some cases, however, it was identified moderate carburization damage on their internal walls, which may lead to premature failure. In this phenomenon, the austenitic matrix presents a chromium depletion and affects its magnetic behaviour. In order to magnetically characterize the region, in this study it was utilized the Magneto-Optical Kerr Microscopy, which consists of observing polarization changes on a reflected light beam arising from the interaction between a linearly polarized light beam with the surface electrons of a material. Using a HP steel sample from a reformer furnace tube that presented carburization during service, qualitative analysis was performed by imaging and quantitative analysis was performed by elaborating its hysteresis curve. The results allowed the identification of ferromagnetic behaviour on its carburized matrix and paramagnetic behaviour on its carbides.

KEYWORDS: Kerr microscopy, magnetic domains, HP steel, carburization damage.

1 | INTRODUÇÃO

O efeito magneto-ótico Kerr é um fenômeno observado a partir das interação de um campo eletromagnético, proveniente de um feixe de luz linearmente polarizado, com os elétrons na superfície de um material. Esta interação, associada a um momento magnético, gera uma alteração na polarização do feixe de luz refletido (HUBERT; SCHAFER, 1998).

Levando em consideração as variáveis envolvidas no fenômeno, como o feixe de luz incidente linearmente polarizado, a superfície do material e a direção do campo magnético aplicado, esse efeito pode ser classificado em três tipos: Efeito Kerr Longitudinal, Polar e Transversal. (SOLDATOV; SCHAFER, 2017).

A Microscopia Magneto-Ótica Kerr permite, em tempo real, a caracterização magnética de materiais, analisando as diferenças na polarização do feixe de luz refletido em distintas regiões da superfície da amostra em função do efeito Kerr. Essas leituras são convertidas em diferenças de intensidade e traduzidas em tons de cinza sobre uma imagem da superfície. Quando o material é ferromagnético são observadas regiões com diferentes contrastes, definidas como domínios magnéticos. Por outro lado, nos materiais paramagnéticos não são observadas variações de contraste (HUBERT; SCHAFER, 1998).

Esta técnica permite realizar análises qualitativas, por meio das imagens geradas em função da resposta magnética na superfície do material, traduzido na visualização das alterações da geometria e orientação dos domínios magnéticos para diferentes valores de campo magnético aplicado (SCHAFER, 2007). A Microscopia Magneto-Ótica Kerr permite também realizar análises quantitativas através do levantamento de curvas de histerese. Nesta análise, a partir de um intervalo de campo magnético aplicado, é registrada a intensidade da luz refletida em função da orientação dos domínios magnéticos para cada

valor do campo magnético aplicado (LEITE; FIGUEIREDO, 2007).

A técnica de Microscopia Magneto-Ótica Kerr vem sendo aplicada no estudo de aços HP modificados através da realização de análises qualitativas e quantitativas, caracterizando, dessa forma, diferentes aspectos microestruturais decorrentes da sua exposição em temperaturas elevadas. (NEVES; et. al., 2019).

Os aços HP apresentam propriedades que permitem seu uso em altas temperaturas e pressão, sendo usadas em larga escala na indústria petroquímica na forma de tubos dos fornos de reforma a vapor (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006). Como consequência das condições de operação, o principal fator gerador de falha é o surgimento de trincas de fluência. Entretanto em alguns casos ocorrem também danos de carburização moderada e localizada em fornos de reforma a vapor podendo levar a uma falha prematura. (DA SILVEIRA; LE MAY, 1997; ARENAS; et. al., 2017). Cabe a observação que os danos de carburização ocorrem principalmente em tubos de fornos de pirólise.

A carburização em tubos de fornos de reforma a vapor ocorre na parede interna através da absorção de carbono, como consequência tem-se um aumento da precipitação de carbeto de cromo, ocasionando uma redução no teor de cromo da matriz austenítica tornando-a ferromagnética. (TAWANCY; ABBAS, 1992).

Diferentes técnicas têm sido usadas para estudar a resposta magnética da camada carburizada. Estas incluem, o Magnetômetro de Amostra Vibrante (LOPEZ; et. al., 2018), Correntes Parasitas (STEVENS; TROMPETTER, 2004) sensores magnéticos (LOPEZ; et. al., 2018; SILVA; et. al., 2007.) e a Microscopia de Força Magnética (STEVENS; et. al., 2003). Com o uso da técnica de Microscopia de Força Magnética é possível obter a resposta local da região carburizada, podendo identificar, através de imagens, as regiões ferromagnéticas nas quais permite distinguir os domínios magnéticos na matriz (SILVA; et. al., 2008). Entretanto, não têm sido apresentados estudos referentes a quantificação da resposta magnética local. Deste modo, o objetivo deste trabalho é detectar os domínios magnéticos e quantificar a resposta magnética local da camada carburizada de tubos de fornos de reforma a vapor por Microscopia Magneto-Ótica Kerr.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Amostra

A amostra utilizada neste trabalho é proveniente de um tubo de reforma a vapor que sofreu carburização, com 12.600 mm de comprimento e com 130.000h de operação. A composição química do aço HP modificado, apresentada na Tabela 1, foi determinada por fluorescência de raio-X e espectroscopia de plasma (ARENAS; et. al., 2017).

| Tubo | C | Ni | Cr | Nb | Ti | Si | Mn | P | S | Mo |
|------|------|-------|-------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| A | 0,52 | 34,30 | 26,10 | 1,26 | 0,01 | 1,89 | 1,26 | 0,023 | 0,012 | 0,018 |

Tabela 1 - Composição química da liga de aço HP modificada ao nióbio utilizada (peso%).

Adaptado de: (ARENAS; et. al., 2017).

Foi retirada uma amostra de 5,0 x 5,0 x 3,0 mm, conforme ilustrado na Figura 1.a. A parede interna deste tubo sofreu carburização, e dessa forma a amostra apresenta em sua morfologia uma camada de óxido/coque, seguido da camada danificada pela carburização (LOPEZ; et. al. 2018). Na Figura 1.b. são representadas as camadas presentes na amostra: camada de óxido/coque na extremidade da parede interna (R1), camada danificada pela carburização do material (R2), e por fim, ao se afastar da superfície interna, a microestrutura de seu centro de parede (R3).

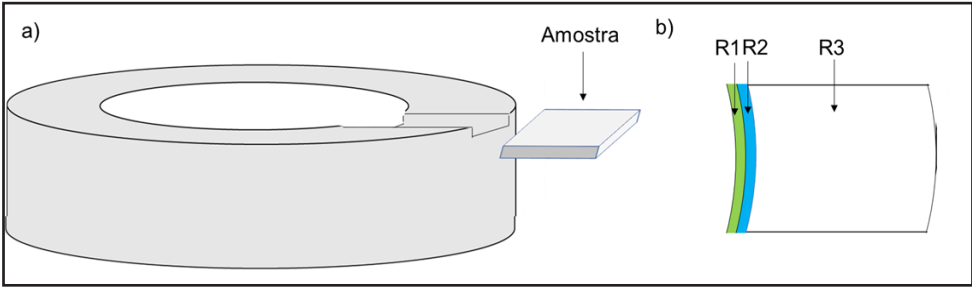


Figura 1 - a) Representação da retirada da amostra a partir do segmento do tubo.

b) esquema representativo das diferentes camadas microestruturais presentes na superfície da amostra, sendo a camada de óxido/coque (R1), a camada danificada pela carburização (R2) e por fim a região de centro de parede (R3).

Após o corte da amostra, foi realizada a preparação superficial através de lixamento com lixas de 100 até 1500, seguido de um polimento com pasta de diamante de 6 μm , 3 μm e 1 μm .

2.2 Caracterização magnética

Para caracterização magnética da amostra foi utilizado o microscópio magneto-ótico Kerr fabricado pela Evico-Magnetics®, Figura 2. O sistema empregado possui alta resolução, Figura 2.a, com eletroímãs externos rotativos, para aplicação do campo magnético (H), e plataforma piezelétrica para fixação da amostra e aumento de estabilidade durante a medida, Figura 2.b.

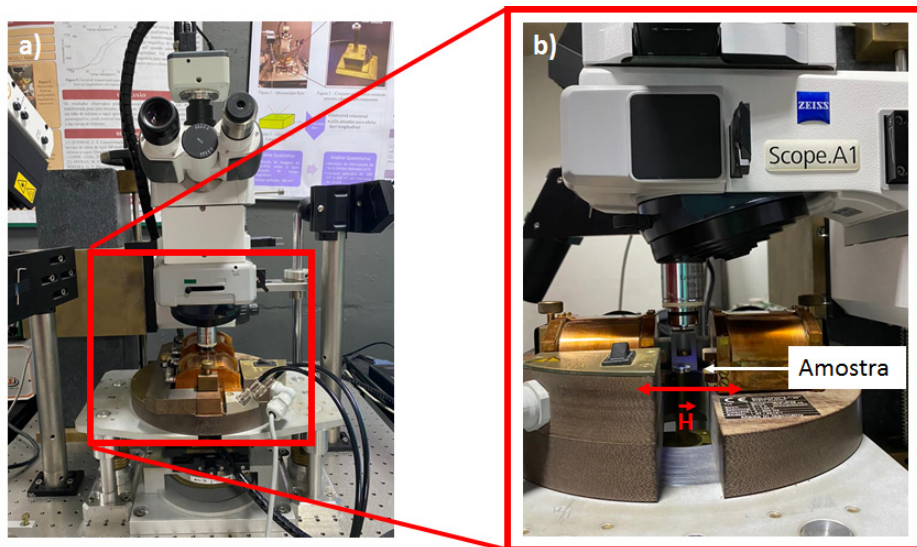


Figura 2 - (a) Conjunto de alta resolução do Microscópio Magneto-Ótico Kerr com destaque (b) para a vista lateral do conjunto dos eletroímãs indicando a direção do campo magnético aplicado e o posicionamento da amostra.

Dentre os três tipos do Efeito Kerr citados anteriormente neste trabalho foi avaliado o Efeito Kerr Longitudinal, para tal, na realização das análises qualitativas e quantitativas foi empregada a configuração do microscópio no modo puramente longitudinal, onde a direção de magnetização (M), induzida pelo campo magnético aplicado, é paralela tanto ao plano de incidência do feixe de luz quanto à superfície do material, conforme ilustrado na Figura 3.

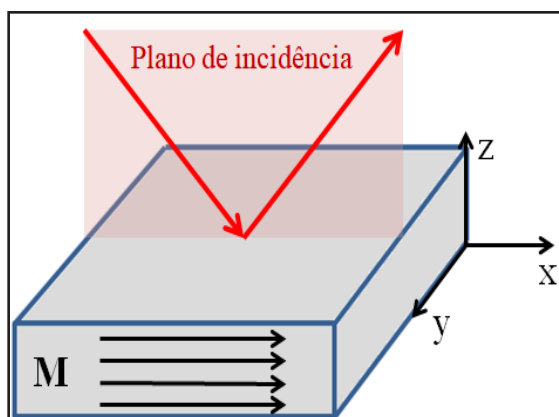


Figura 3 - Representação gráfica para a configuração longitudinal do Efeito Kerr onde, o plano de incidência do feixe de luz linearmente polarizado, em vermelho, é paralelo tanto à superfície a ser analisada quanto à direção de magnetização induzida no material.

Inicialmente, na camada carburizada foi tomada uma imagem de topografia utilizando a lente de 20 vezes de aumento com a finalidade de determinar a região a ser analisada. Posteriormente, uma nova imagem topográfica foi obtida utilizando a lente de 100 vezes de aumento.

O procedimento para análise qualitativa consistiu inicialmente do registro de uma imagem da superfície quando a amostra está sendo submetida a um campo magnético aplicado de ± 300 mT. Em seguida, foi realizado o registro de uma imagem após o campo externo ter sido removido e, por último, foi feita a subtração das duas imagens com a finalidade de eliminar informações topográficas, permanecendo somente as informações de natureza magnética. Visando analisar o comportamento dos domínios magnéticos, o mesmo procedimento foi realizado a partir da amostra desmagnetizada para os seguintes campos magnéticos aplicados: 0 mT, ± 50 mT, ± 100 mT e ± 200 mT.

Para a análise quantitativa foram selecionadas duas regiões de $3,8 \times 5,2 \mu\text{m}$ aproximadamente, onde foram realizados os levantamentos das curvas de histerese no intervalo de -300 mT a 300 mT de campo magnético aplicado, utilizando um passo de 10 mT.

Para realização das análises, as especificações empregadas para os principais parâmetros estão descritas na Tabela 2. Sendo estas pré-definidas a partir de trabalhos anteriores no estudo das ligas de aço HP (NEVES; et. al., 2019).

| Parâmetros | Especificações |
|--|---|
| Lente de aumento | Lente de 100 vezes de aumento |
| Configuração de LED | Puramente Longitudinal |
| Posição de eletroímã | Frontal |
| Campo magnético externo (Análise Qualitativa) | ± 300 mT, ± 200 mT, ± 100 mT, ± 50 mT, 0 mT |
| Faixa de campo magnético; Intervalo (Análise Quantitativa) | Entre -300 mT e 300 mT; 10 mT |
| Área de análise da curva de interesse | $3,8 \times 5,2 \mu\text{m}$ |

Tabela 2 - Especificações utilizadas para a caracterização magnética da camada carburizada.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4, obtida por meio da Microscopia Magneto-Ótica Kerr, apresenta a topografia da região analisada onde, utilizando a lente de 20 vezes de aumento, pode-se distinguir as regiões de camada de óxidos/coque e a que sofreu danos por carburização, como indicadas na Figura 4.a. A partir dessa imagem, foi selecionada uma região representativa na interface entre a camada de óxido e a camada carburizada. Utilizando a lente de 100 vezes de aumento é evidente a diferença topográfica entre o óxido, em preto, os carbetos de cromo e nióbio, em cinza escuro, e a matriz, em cinza claro, como

indicados na Figura 4.b.

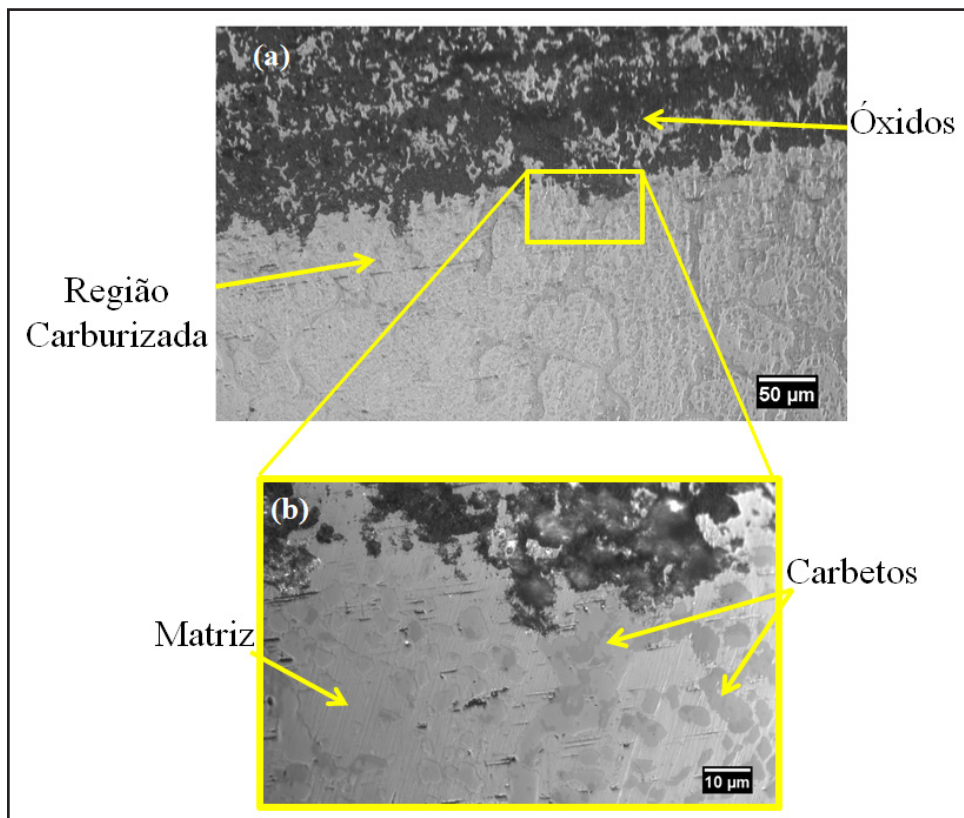


Figura 4 - Imagens topográficas obtidas por microscopia Magneto-Ótica Kerr de uma amostra da parede interna de um tubo aço HP que sofreu carburização em operação com (a) 20x de aumento e (b) 100x de aumento, permitindo distinguir as regiões de óxidos, a região carburizada e os carbetos presentes.

Em relação à análise qualitativa, nos itens da Figura 5 foram apresentados os resultados da subtração entre as imagens posterior e durante a aplicação de campo magnético de saturação de 300 mT (Figura 5.a) e -300 mT (Figura 5.b). Foi constatado que, para estas imagens, haviam novos padrões de contraste em tons de cinza nas imagens resultantes que não eram perceptíveis nas imagens de topografia (Figura 4.b). Estes contrastes, que formam uma estrutura semelhante a um labirinto, representam os domínios magnéticos. A confirmação da presença destes domínios magnéticos foi feita a partir da mudança de direção do campo aplicado e consequentemente a inversão de contrastes na imagem, indicando uma mudança de orientação destes domínios. Estas características são indicativas de um comportamento ferromagnético. A partir da imagem de topografia pode-se afirmar que essas regiões correspondem à matriz da camada carburizada. Em contrapartida, no interior dos carbetos observou-se um tom claro, homogêneo e que

não apresentou variação entre as imagens resultantes, indicando um comportamento paramagnético dos carbeto.

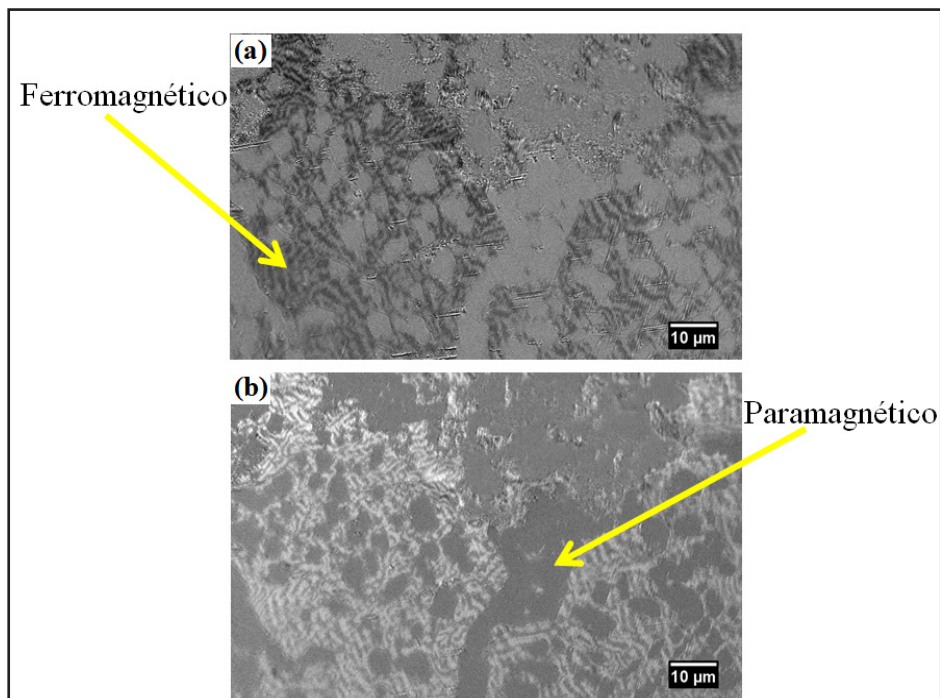


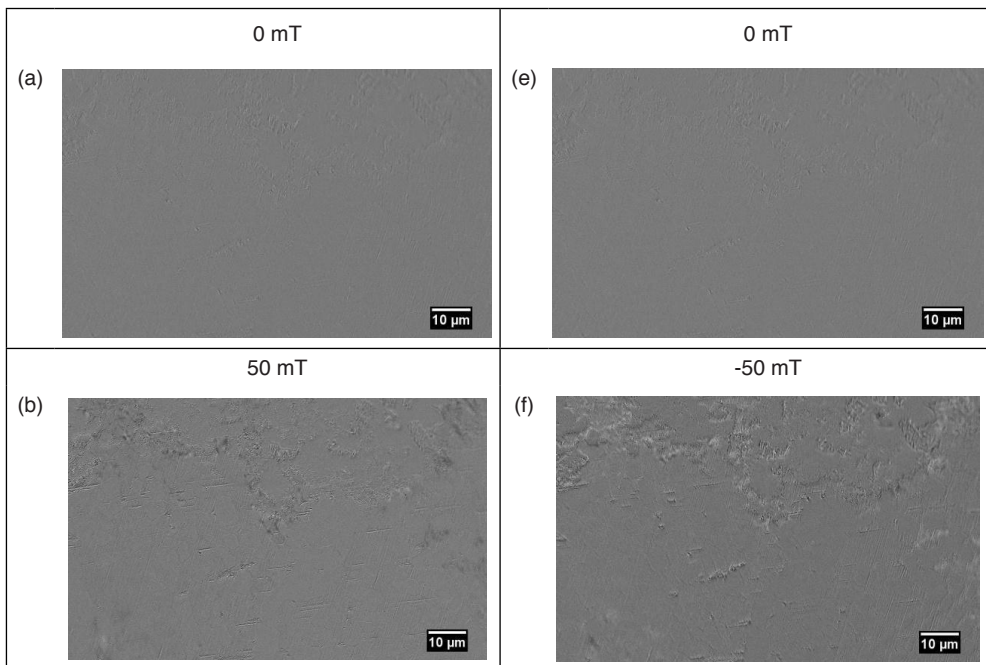
Figura 5 - Subtração de imagens evidenciando a presença de domínios magnéticos no aço HP utilizando campos de saturação de 300mT (a) e -300mT (b).

Com base nestas informações e procurando observar o comportamento destes domínios magnéticos, foram registradas imagens para diferentes valores de campo magnético aplicado, Figura 6. Partindo da amostra desmagnetizada e isenta da presença de um campo externo (0 mT), foram aplicados os campos magnéticos de 50 mT, 100 mT e 200 mT e posteriormente para os mesmos valores, porém com direção oposta de aplicação do campo magnético (valores negativos).

Nas Figuras 6.a e 6.e observou-se que para o campo de 0 mT a imagem é isenta de qualquer tipo de informação, seja de origem magnética ou topográfica. Quando aplicado um campo de 50 mT (Figura 6.b), foram identificadas pequenas variações de contraste em comparação com a primeira imagem, isso ocorreu devido a mudança de direção dos domínios que estavam mais próximos da direção de aplicação do campo magnético e por consequência se orientam de modo mais rápido (HUBERT; SCHAFFER, 1998). Ao aumentar a intensidade do campo magnético para 100 mT (Figura 6.c), verificou-se um aumento dos domínios magnéticos visíveis, porém ainda longe de alcançar a saturação magnética do material. Ao aplicar um campo de 200 mT (Figura 6.d) o material passou a atingir seu

estado saturado, não havendo mais alterações na morfologia destes domínios. As mesmas observações foram realizadas a partir da aplicação de um campo com valores negativos (Figuras 6.f, 6.g e 6.h) porém com pequenas variações nos estados não saturados.

Sabendo como os domínios magnéticos se comportam, com base na Figura 6, foi proposto quantificar essas variações de intensidade por meio do levantamento das curvas de histerese, Figura 7. Para a análise quantitativa, foram selecionadas duas regiões para obtenção das curvas de histerese, relativas às regiões da matriz e dos carbeto, uma vez que apresentaram diferenças em seus comportamentos magnéticos a partir das análises qualitativas. Essa análise foi realizada medindo a diferença de intensidade da luz sob uma área determinada da superfície em uma faixa de valores de campo aplicado. Na matriz, conforme a curva obtida na Figura 7.a, o comportamento não linear em função do campo magnético aplicado indicou que a região é efetivamente ferromagnética, apresentando saturação magnética próximo a 180 mT, fato este comprovado por meio das análises qualitativas apresentadas e tendo este valor quantificado por meio da curva de histerese. Por outro lado, a curva obtida para um carбето, na Figura 7.b, apresentou comportamento linear durante toda a faixa de campo magnético, o que é característico dos materiais paramagnéticos, mais uma vez corroborando com os resultados observados por meio da análise qualitativa.



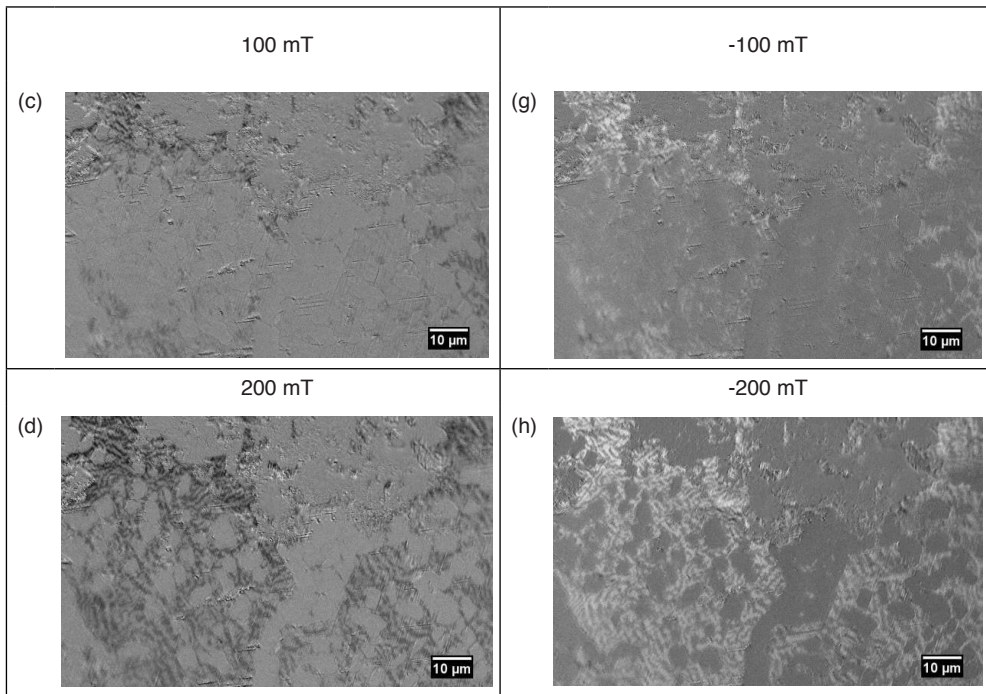


Figura 6 - Caracterização magnética qualitativa por Microscopia Magneto-Ótica Kerr da região carburizada para os campos magnéticos aplicados de (a) 0 mT, (b) 50 mT, (c) 100 mT, (d) 200 mT, (e) 0 mT, (f) -50 mT, (g) -100 mT, (h) -200 mT.

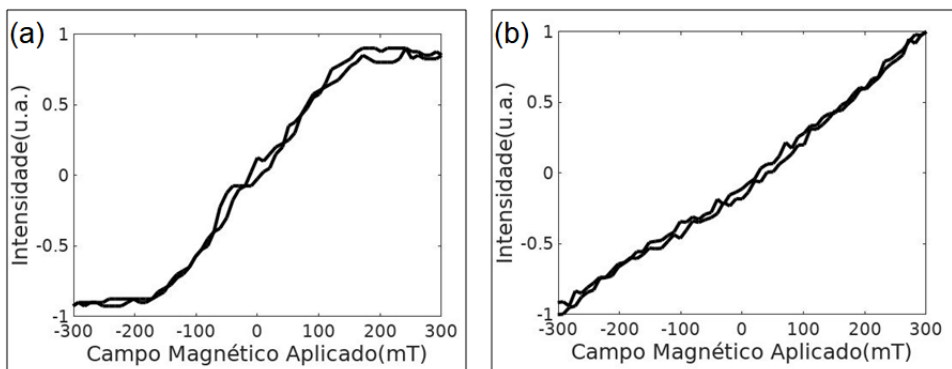


Figura 7 - Curva de histerese na matriz (a) e no carbetto (b).

4 | CONCLUSÃO

Com os resultados qualitativos obtidos por meio da Microscopia Magneto-Ótica Kerr foi possível evidenciar o comportamento ferromagnético na matriz carburizada, por meio da presença dos domínios magnéticos, e como estes se comportam em diferentes campos magnéticos aplicados. Nos carbeto não foram observadas a presença de domínios

magnéticos, comportamento típico de materiais paramagnéticos. Os resultados levantados a partir da análise qualitativa estão em concordância com as análises quantitativas, sendo possível observar na curva de histerese um campo de saturação de 180 mT para a região da matriz, enquanto os carbeto não apresentam saturação magnética. Por último, vale ressaltar que a avaliação do comportamento magnético obtida neste estudo é importante na implementação de ferramentas de inspeção usadas para detecção das regiões carburizadas.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

ARENAS, M. P.; LOPEZ, J. E. C.; PACHECO, C. J.; ECKSTEIN, C. B.; JUNIOR, L. N.; ALMEIDA, L. H.; REBELLO, J. M. A.; PEREIRA, G. R. **Deteção de baixos níveis de carburização em tubos de reforma usando um sensor magnético**. p. 1897-1904. In: *72nd ABM Annual Congress*, São Paulo, 2017.

DA SILVEIRA, T.L.; LE MAY, I. **Damage assessment and management in reformer furnaces**. J Press Vessel Technol;119:423–7, 1997.

DA SILVEIRA, T.L.; LE MAY, I. **Reformer Furnaces: Materials, damage mechanisms and assessment**. Arab J Sci Eng.;31(2):99–119, 2006.

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

LEITE, V. S.; FIGUEIREDO, W. **Determinação de curvas de histerese**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 29, n. 1, p. 53-56, 2007.

LOPEZ, J. E. C.; ARENAS, M. P.; PACHECO, C. J.; QUEIROZ, F. S.; ECKSTEIN, C. B.; JUNIOR, L. N.; ALMEIDA, L. H.; REBELLO, J. M. A.; PEREIRA, G. R. **Development of a magnetic sensor for detection of moderate carburization damages in heat-resistant HP-Nb tubes of steam reforming furnaces**. Journal of Materials Research and Technology, v.7, n. 3, p. 371-375, 2018.

NEVES, T. T. M.; LIMA, C. V. S.; PACHECO, C. J.; ECKSTEIN, C. B.; JUNIOR, L. N.; ALMEIDA, L. H.; PEREIRA, G. R. **Caracterização por microscopia magneto-ótica da região empobrecida de cromo associada à formação da camada de óxido em aço HP**. p. 2251-2261. In: *74º Congresso Anual da ABM*, São Paulo, 2019.

QUEIROZ, F. S. **Caracterização microestrutural em função da temperatura de serviço de tubos de aços HP-modificados ao Nb e Ti envelhecidos em fornos de reforma a vapor**. Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2017.

SCHAFER, R., **Investigation of domains and dynamic of domain walls by magneto-optical Kerr effect**. Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstofforschung Dresden e. V., Dresden. p. 1-4, 2007.

SILVA, I. C.; REBELLO, J. M. A.; BRUNO, A.C.; JACQUES P. J.; NYSTEN, B.; DILLE, J. **Structural and magnetic characterization of a carburized cast austenitic steel**. Scripta Materialia, v 59, n. 9, p. 1010-1013, 2008.

SILVA, I. C.; SILVA, L. L.; SILVA, R. S.; BRUNO, A.C.; REBELLO, J. M. A. **Carburization of ethylene pyrolysis tubes determined by magnetic measurements and genetic algorithm**. Scripta Materialia, v. 56, n. 4, p. 317-320, 2007.

SOLDATOV, I. V.; SCHÄFER, R. **Advanced MOKE magnetometry in wide-field Kerr-microscopy**, Journal of Applied Physics, v. 122, n. 15, 2017.

STEVENS, K. J.; PARBHU, A.; SOLTIS, J.; STEWART, D. **Magnetic Force Microscopy of a carburized ethylene pyrolysis tube**. J. Phys. D: Appl. Phys, 36, pp. 164-168, 2003.

STEVENS, K. J.; TROMPETTER, W.J. **Calibration of eddy current carburization measurements in ethylene production tubes using ion beam analysis**. J Phys D Appl Phys, 37, pp. 501-509, 2004.

TAWANCY, H. M.; ABBAS, N. M. **Mechanism of carburization of high-temperature alloys**. Journal of Materials Science, v. 27, p. 1061-1069, 1992.

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ZINCO NA ELETROGALVANIZAÇÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO CONTENDO SULFATO EMPREGANDO BAIXA DENSIDADE DE CORRENTE

Data de aceite: 01/07/2021

Data de submissão: 06/04/2021

Gabriel Abelha Carrijo Gonçalves

Universidade Estadual de Santa Cruz
Ilhéus – BA

<http://lattes.cnpq.br/7024935986388318>

Tácia Costa Veloso

Universidade Federal do Sul da Bahia
Itabuna – BA

<http://lattes.cnpq.br/2420026949442774>

Vera Rosa Capelossi

Universidade Estadual de Santa Cruz
Ilhéus – BA

<http://lattes.cnpq.br/0713486577039303>

RESUMO: Uma das técnicas mais empregadas na proteção do aço carbono baseia-se no uso do zinco como revestimento superficial, sendo a eletrogalvanização um dos processos mais amplamente empregados. Visando mitigar os impactos causados pelos banhos alcalinos contendo cianetos, tem-se realizado estudos com banhos ácidos contendo cloreto e/ou sulfato visando a otimização do processo. De modo geral, os banhos ácidos apresentam maior eficiência, no entanto há ainda a necessidade de se avaliar a influência dos parâmetros operacionais e de banho tanto sobre a morfologia, quanto sobre a resistência mecânica e à corrosão do material. Assim, este trabalho teve por objetivo avaliar a influência da variação das concentrações de zinco (40 g.L^{-1} a 60 g.L^{-1}) no processo de

eletrogalvanização do aço carbono AISI 1008 em meio ácido contendo sulfato empregando baixa densidade de corrente. Foram estudadas a eficiência de corrente (η), a espessura teórica da camada (ϕ_T) e a densidade superficial de Zn (ρ_A). A morfologia do revestimento foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a resistência à corrosão por meio de técnicas eletroquímicas. Foi observada que a variação da concentração de zinco não impactou significativamente a eficiência do processo, que se manteve abaixo de 90 %. O revestimento apresentou falhas em todas as condições avaliadas, sendo que a maior homogeneidade e regularidade foram obtidos na concentração de 60 g.L^{-1} . A resistência à corrosão também aumentou com o aumento da concentração do Zn no eletrólito, de modo que a máxima concentração estudada apresentou melhor desempenho. Contudo, há ainda a necessidade de estudos complementares que visam o ajuste da densidade de corrente com a concentração de Zn de modo a obter depósitos mais homogêneos e sem falhas.

PALAVRAS-CHAVE: Revestimento Metálico, Eletrogalvanização, Concentração de Zn, Eficiência de Corrente, Corrosão.

EFFECT OF ZINC CONCENTRATION
ON THE ELECTROGALVANIZING
OF CARBON STEEL IN ACID MEDIA
CONTAINING SULFATE USING LOW
CURRENT DENSITY

ABSTRACT: The use of zinc as a surface coating is one of the most used techniques to protect carbon steel against corrosion. One of these

techniques consist of the deposition of zinc ions on carbon steel using an external power source. This method is well known as electrogalvanizing or zinc electroplating. In order to mitigate the impacts caused by cyanide alkaline baths, new studies have been focused to optimize the acid baths containing chloride or sulfate ions. In general, acid baths show greater current efficiency than alkaline baths, however understanding the influence of operational and bath parameters on the morphology are crucial to study the corrosion resistance of the material. Thus, this work aimed to evaluate the influence of zinc variation ($40 \text{ g.L}^{-1} - 60 \text{ g.L}^{-1}$) in the electrogalvanizing process of AISI 1008 carbon steel in acid medium containing sulfate using low current density. Current efficiency (e_c), theoretical layer thickness (ϕ_t) and Zn surface density (ρ_A) were analyzed. The coating morphology was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and the corrosion resistance was analyzed by the electrochemical techniques. The variation in the zinc concentration did not significantly impacted the current efficiency, which remained below than 90 %. Defects in all evaluated conditions were observed in the coating analysis by SEM. However, when the Zn concentration was increased, the homogeneity of the coating also tended to increase. This behavior was observed by the electrochemical techniques where the 60 g.L^{-1} showed greater corrosion resistance. Based on the results presented, complementary studies should be done to adjust the current density with the zinc concentration in order to obtain a homogeneous coating without defects.

KEYWORDS: Metallic Coating, Electrogalvanizing, Zn Concentration, Current Efficiency, Corrosion.

1 | INTRODUÇÃO

Apesar de sua versatilidade de usos, boas propriedades mecânicas e o baixo custo, o aço carbono é um material bastante susceptível ao processo corrosivo (SANTOS et al., 2020). Visando retardar e mitigar a sua deterioração é comum o emprego do zinco como revestimento metálico em processo conhecido como galvanização. Dentre os diversos processos de galvanização, destaca-se o método empregando a deposição do zinco na superfície do aço carbono por meio de vias eletrolíticas (MAJUSTE et al., 2015).

Este processo consiste na imposição de uma corrente proveniente de uma fonte externa, sendo denominado de eletrogalvanização. Para tanto, ocorre a imersão de um cátodo metálico (material a ser protegido) e de um ânodo condutivo, em uma solução eletrolítica, onde o íon metálico presente na solução irá depositar-se na superfície do cátodo (ALMEIDA et al., 2019). Comumente são empregados três tipos de banhos no processo de eletrodeposição zinco: os banhos alcalinos contendo cianeto, os banhos alcalinos livres de cianeto e os banhos ácidos (ALSHATER et al., 2019).

Atualmente, devido às crescentes exigências e o desenvolvimento de novos regulamentos, os processos que possuíam o cianeto em sua constituição caíram em desuso (SHANMUGASIGAMANI; PUSHPAVANAM, 2006). Atualmente os banhos ácidos possuem especial destaque, sendo os banhos com cloreto e sulfato os mais utilizados (PAN et al., 2013). Além de sua menor toxicidade para o operador e meio ambiente, os banhos ácidos são mais rápidos, conseguindo atingir elevadas eficiências de corrente, superiores a 90 %

(SCHLESINGER; PAUNOVIC, 2010).

Na eletrodeposição do zinco, diversos fatores podem afetar a eficiência de corrente, a qualidade do depósito e, conseqüentemente, a resistência mecânica e à corrosão do material. Diversos trabalhos (ALMEIDA et al., 2019; PAN et al., 2013; SCOTT et al., 1988) sulfuric acid concentration, current density, and the addition of additives in 1 M H₂SO₄ medium. The optimum electrolyte composition is suggested at high zinc(II) reportaram que a concentração de zinco, o pH, a densidade de corrente e a temperatura podem influenciar na eficiência do processo e na morfologia da estrutura cristalina e crescimento dos grãos do material depositado (MAJUSTE et al., 2015; PAN et al., 2013).

Neste cenário, o presente trabalho teve por objetivo principal avaliar o aço carbono AISI 1008 eletrodepositado em meio ácido contendo sulfato, variando a concentração de zinco empregando baixa densidade de corrente. As amostras foram avaliadas quanto a eficiência de corrente (η_c), à espessura teórica da camada (ϕ_t) e à densidade superficial de Zn (ρ_A). A morfologia foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EED), enquanto as análises de resistência à corrosão consistiram no estudo do potencial de circuito aberto (E_{CA}), da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), da resistência à polarização linear (R_p) e das curvas de polarização potenciodinâmicas (CPP).

2 | METODOLOGIA

O processo de eletrodeposição do zinco se deu em uma célula eletrolítica, conforme apresentado na Figura 01. O sistema consistiu em 3 placas, sendo um cátodo (aço carbono AISI 1008) entre dois anodos (chumbo), com espaçamento entre eles de 10 mm e dimensões de (50 mm x 70 mm x 1,2 mm). Realizou-se a eletrodeposição do zinco por via galvanostática, controlando-se a corrente proveniente de uma fonte externa, perfazendo 7 mA.cm⁻².

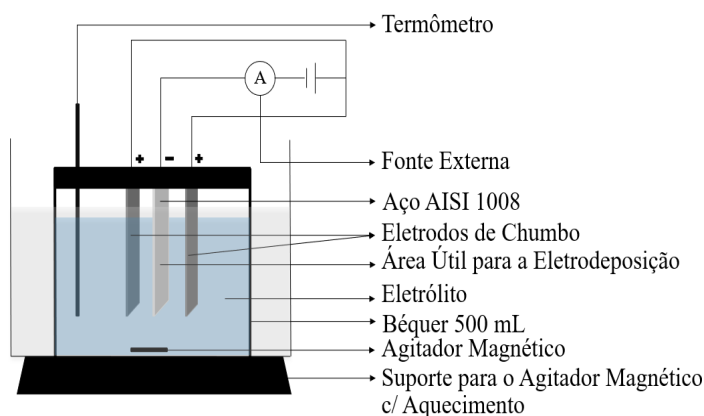


Figura 01 – Representação esquemática da célula de eletrodeposição utilizada o processo de eletrogalvanização do aço carbono AISI 1008.

O eletrólito empregado consistiu de uma solução aquosa contendo H_2SO_4 e Na_2SO_4 (50 g.L^{-1}), com a concentração de zinco variando em: 40 g.L^{-1} , 50 g.L^{-1} e 60 g.L^{-1} . A temperatura foi controlada por banho-maria e mantida em 50°C , estando o recipiente sobre uma chapa de aquecimento e em agitação magnética de 380 rpm. Salienta-se que o pH foi ajustado em 2,5 no início de cada ensaio.

O substrato, aço carbono AISI 1008, foi submetido a etapas denominadas de pré-galvanização eletrolítica que visaram a preparação de sua superfície para receber o depósito de zinco, conforme esquema apresentado na Figura 02. Destaca-se que para cada condição estudada foram utilizadas 4 amostras, perfazendo um total de 12 corpos de prova.

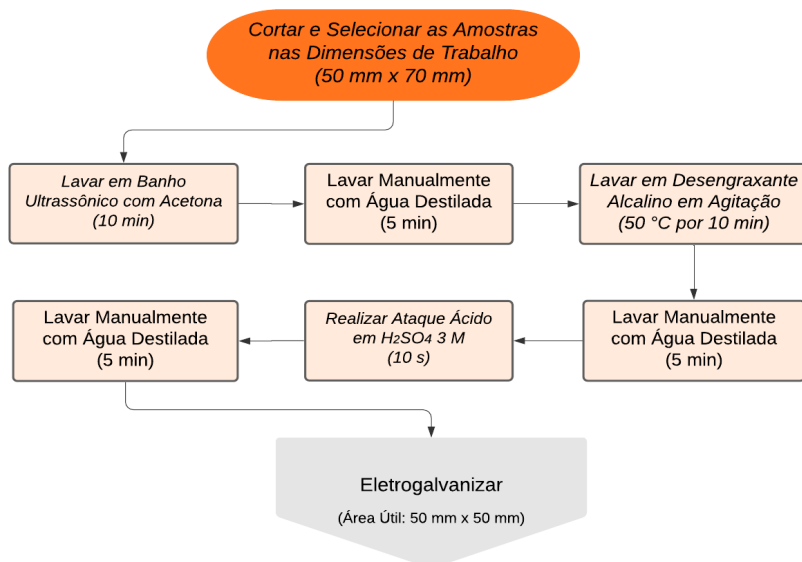


Figura 02 – Fluxograma contendo o passo-a-passo do processo de pré-galvanização eletrolítica.

A análise da eficiência do processo se deu por meio do estudo da eficiência de corrente, que leva em consideração as Leis de Faraday. Já a análise morfológica se deu por meio do microscópio eletrônico de varredura (VEGA3, Tescan). Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um Potenciostato/Galvanostato (PGSTAT302N, Metrohm Autolab), controlado pelo software NOVA 1.11. Para este procedimento foi utilizado um eletrodo de referência de AgI/AgCl/KCl sat e um contra eletrodo de titânio revestido com ródio. Os ensaios foram feitos em triplicata, na temperatura de 25°C com sistema não agitado e não aerado, em solução de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Realizou-se a análise do potencial de circuito aberto (E_{CA}) por 90 min, dando início ao ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) no intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz, com 10 pontos.década⁻¹ e amplitude de 10 mV em relação ao E_{CA} .

Após 115 min de imersão realizou-se o ensaio de resistência à polarização linear (R_p), inferindo uma perturbação de -20 mV a 20 mV, com velocidade de varredura de $1,0 \text{ mV.s}^{-1}$. Por fim foram realizadas as curvas de polarização potenciodinâmicas (CPP) contendo os ramos anódicos e catódicos empregando o intervalo de varredura de -250 mV a 250 mV em relação ao E_{CA} , com uma velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$, iniciada após 120 min de imersão.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

As imagens das amostras do aço carbono AISI 1008 após a eletrodeposição para cada uma das condições analisadas podem ser observadas na Figura 03. Por meio dessas imagens é possível observar que mesmo sem o uso de equipamentos de ampliação já é possível notar modificações no revestimento, onde em todas as condições analisadas apresentaram depósitos com falhas, no entanto, a quantidade de falhas no revestimento tendeu a diminuir com o aumento da concentração do zinco no meio.

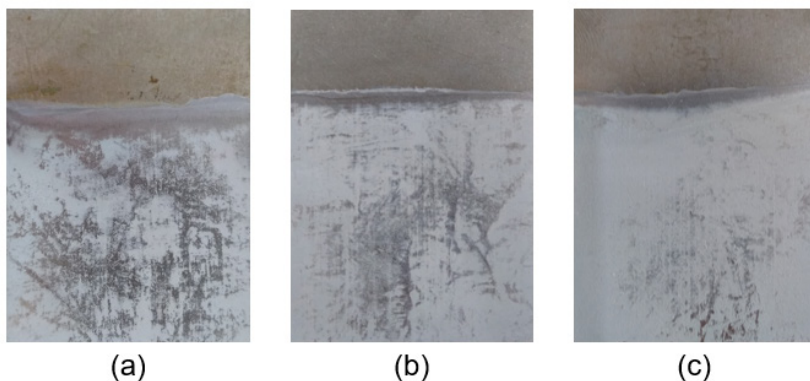


Figura 03 – Imagens sem ampliação do aço eletrogalvanizado (AEG) em diferentes concentrações de Zn^{2+} , sendo (a) 40 g.L^{-1} de Zn^{2+} ; (b) 50 g.L^{-1} de Zn^{2+} ; e (c) 60 g.L^{-1} de Zn^{2+} .

3.1 Análise da Eficiência de Corrente Catódica (e_c), da Espessura Teórica (ϕ_T) e da Densidade Superficial (ρ_A) do Revestimento de Zinco

Os resultados para a eficiência do processo, espessura teórica da camada eletrodepositada e a densidade superficial de zinco estão apresentados na Tabela 01. A determinação da eficiência de corrente, e_c , se deu por meio da Equação 01, onde m_{ED} e m_T tratam-se respectivamente da massa depositada de zinco e a massa que teoricamente deve ter sido eletrodepositada. Esta última é determinada por meio das Leis da Eletrólise de Faraday, onde M trata-se da massa atômica do zinco (g.mol^{-1}); I trata-se da corrente empregada no processo (A); t trata-se do tempo da eletrodeposição (s); n trata-se do número de valência do zinco ($n = 2$); e F trata-se da constante de Faraday (96485,33

s.A.mol⁻¹).

$$e_c = \frac{m_{ED}}{m_T} \cdot 10^2 = \frac{m_{ED} \cdot n \cdot F}{M \cdot I \cdot t} \cdot 10^2$$

Equação 01

A espessura teórica da camada eletrodepositada, ϕ_T conforme indicada na Equação 02, leva em consideração a massa teórica de zinco, m_T , descrita na equação anterior, relacionando-a com a área útil do substrato que foi eletrodepositada ($A_{\text{útil}}$ em cm²) e com a densidade do zinco ($\rho_{Zn} = 7,14 \text{ g.cm}^{-3}$).

$$\phi_T = \frac{m_T}{\rho_{Zn} \cdot A_{\text{útil}}} \cdot 10^4$$

Equação 02

Já a densidade superficial de zinco no revestimento, ρ_A , foi determinada conforme descrito na Equação 03, relacionando a massa de zinco eletrodepositada, m_{ED} , com a área útil do substrato que foi recoberta, $A_{\text{útil}}$

$$\rho_A = \frac{m_{ED}}{A_{\text{útil}}} \cdot 10^2$$

Equação 03

| (Zn ²⁺) g.L ⁻¹ | (<i>e_c</i> ± <i>σ_{e_c}</i>) % | (<i>φ_T</i> ± <i>σ_{φ_T}</i>) μm | (<i>ρ_A</i> ± <i>σ_{ρ_A}</i>) g.m ⁻² |
|---------------------------------------|---|--|---|
| 40 | 82 ± 5 | 3,5 ± 0,5 | 20,6 ± 1,3 |
| 50 | 84 ± 5 | 3,7 ± 0,5 | 22,2 ± 1,1 |
| 60 | 85 ± 6 | 4,1 ± 0,6 | 24,7 ± 2,5 |

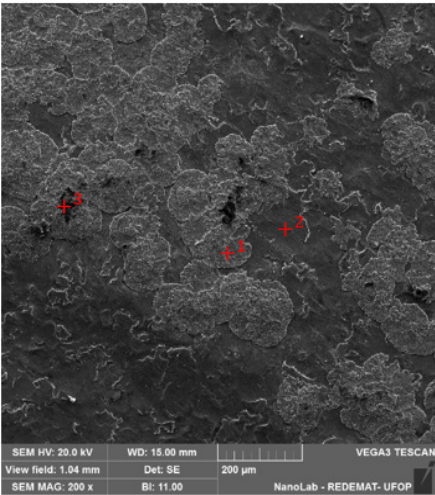
Tabela 01 – Relação de parâmetros determinados para o processo de galvanização eletrolítica em diferentes concentrações de Zn²⁺ no eletrólito, sendo “*e_c*” a eficiência de corrente, “*φ_T*” a espessura teórica da camada eletrodepositada, e “*ρ_A*” a densidade superficial da camada de zinco. Cada um dos parâmetros está seguido de seu respectivo desvio padrão.

A variação na concentração de zinco no eletrólito não promoveu impacto com relevância significativa sobre os parâmetros avaliados, sendo observado que a eficiência de corrente manteve-se inferior a 90 %, abaixo dos valores reportados na literatura para processos em meio ácido (PANOSSIAN, 1999; SCHLESINGER; PAUNOVIC, 2010).

A eficiência de corrente do processo é influenciada por diversos fatores, conforme já mencionado, sendo impactada pela temperatura, pelo pH do eletrólito, pela densidade de corrente do processo e também pela concentração de Zn no meio (ALMEIDA et al., 2019; SCHLESINGER; PAUNOVIC, 2010; SCOTT et al., 1988). Desta forma, há a indicação de que a eficiência do processo possa ser aumentada ao se adotar um maior teor de zinco no eletrólito, atrelada à elevação da densidade de corrente, uma vez que a partir de 10 mA.cm⁻² e em um banho ácido contendo aproximadamente 45 g.L⁻¹ de Zn foi relatada na literatura eficiência de corrente superior a 90 % (MURALIDHARA; NAIK; VENKATESHA, 2006).

3.2 Análise da Morfologia do Revestimento

Com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura com a espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EED) foi possível observar as modificações no revestimento decorrentes da variação da concentração de Zn, sendo realizada ainda a análise qualitativa quanto à constituição química da morfologia superficial do revestimento utilizando o recurso *PointID*. Tais micrografias com a indicação dos espectros podem ser observados na Figura 04, Figura 05 e Figura 06 para 40 g.L⁻¹, 50 g.L⁻¹ e 60 g.L⁻¹ respectivamente.



| Espectro 1 | |
|------------|-----------|
| Elemento | Massa [%] |
| O | 19,77 |
| Fe | 3,16 |
| Zn | 77,07 |
| Total | 100 |

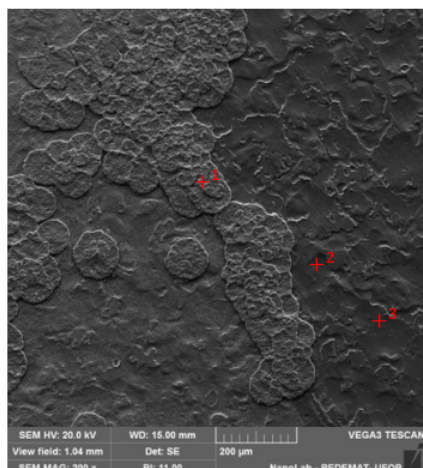
| Espectro 2 | |
|------------|-----------|
| Elemento | Massa [%] |
| O | 22,15 |
| Fe | 74,30 |
| Zn | 3,55 |
| Total | 100 |

| Espectro 3 | |
|------------|-----------|
| Elemento | Massa [%] |
| C | 17,15 |
| O | 53,24 |
| Fe | 0,52 |
| Zn | 29,09 |
| Total | 100 |

Figura 04 – Micrografia obtida via MEV com ampliação de 200x para o AEG obtido 40 g.L⁻¹ de Zn²⁺ contendo a composição qualitativa obtidos por meio do *PointID* por EDS.

Nota-se a presença de Fe com abundância em diversos pontos das micrografias indicando a presença de falhas em todos os revestimentos, culminando com a exposição do substrato. Destaca-se que no espectro 3 da Figura 04 foi detectada a presença do elemento C com a elevação da detecção do elemento O, que juntos podem ser atribuídos à presença de alguma sujidade aderida à superfície do substrato de origem orgânica.

Já nos espectros 2 e 3 da micrografia da presentes na Figura 05 foi detectada a presença do elemento Pb nas regiões onde não houve recobrimento do substrato. Tal detecção pode ser atribuída à presença de contaminantes aderidos na superfície do substrato decorrente ao uso dos ânodos de chumbo no processo de galvanização eletrolítica.



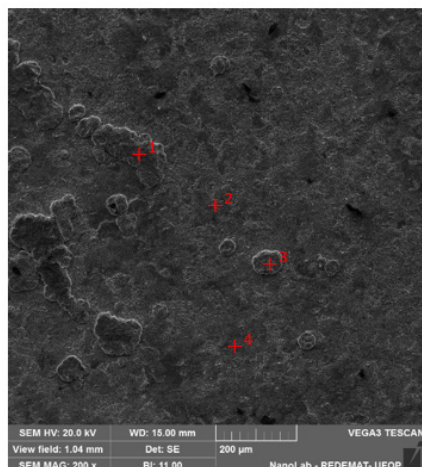
| Espectro 1 | |
|------------|-----------|
| Elemento | Massa [%] |
| O | 19,70 |
| Fe | 1,09 |
| Zn | 79,21 |
| Total | 100 |

| Espectro 2 | |
|------------|-----------|
| Elemento | Massa [%] |
| O | 21,94 |
| Fe | 74,64 |
| Zn | 1,75 |
| Pb | 1,67 |
| Total | 100 |

| Espectro 3 | |
|------------|-----------|
| Elemento | Massa [%] |
| O | 21,74 |
| Fe | 73,16 |
| Zn | 2,32 |
| Pb | 2,78 |
| Total | 100 |

Figura 05 – Micrografia obtida via MEV com ampliação de 200x para o AEG obtido 50 g.L⁻¹ de Zn²⁺ contendo a composição qualitativa obtidos por meio do *PointID* por EDS.

Na concentração de 60 g.L⁻¹ não foram detectados elementos estranhos dentro da gama dos que eram esperados, podendo destacar que a presença do Fe se deu em níveis consideravelmente menores (espectro 2 e 4 da Figura 06) que nas condições já apresentadas, sugerindo que tal concentração resultou em um revestimento com menor quantidade de falhas.



| Espectro 1 | |
|------------|-----------|
| Elemento | Massa [%] |
| O | 19,68 |
| Fe | 0,55 |
| Zn | 79,77 |
| Total | 100 |

| Espectro 2 | |
|------------|-----------|
| Elemento | Massa [%] |
| O | 24,15 |
| Fe | 17,04 |
| Zn | 58,81 |
| Total | 100 |

| Espectro 3 | |
|------------|-----------|
| Elemento | Massa [%] |
| O | 20,19 |
| Fe | 0,96 |
| Zn | 78,85 |
| Total | 100 |

| Espectro 4 | |
|------------|-----------|
| Elemento | Massa [%] |
| O | 20,07 |
| Fe | 12,28 |
| Zn | 67,65 |
| Total | 100 |

Figura 06 – Micrografia obtida via MEV com ampliação de 200x para o AEG obtido 60 g.L⁻¹ de Zn²⁺ contendo a composição qualitativa obtidos por meio do *PointID* por EDS.

Tal constatação é ainda reforçada quando analisado o revestimento com maior ampliação (Figura 07), onde na concentração de 40 g.L⁻¹ é perceptível a presença do

substrato, em vista que na concentração de 50 g.L⁻¹ as zonas mais baixas já aparentam possuir alguma camada de zinco, enquanto que na concentração de 60 g.L⁻¹ a diferença de nível é consideravelmente menor. Destaca-se que o aspecto do revestimento não mudou significativamente entre as condições avaliadas, sendo notada a prevalência de depósitos aglutinados em certas regiões.

Nos primeiros instantes, o zinco é depositado epitaxialmente em camadas e então ocorre o crescimento dos grãos (NAKANO, 2009), sendo que sua orientação e geometria são afetados tanto pelas condições operacionais, como temperatura, densidade de corrente e pH (KUL et al., 2020; SCOTT et al., 1988); quanto pela constituição do próprio banho, como a presença de impurezas, aditivos e concentração dos seus elementos constituintes (ALMEIDA et al., 2019; MAJUSTE et al., 2015).

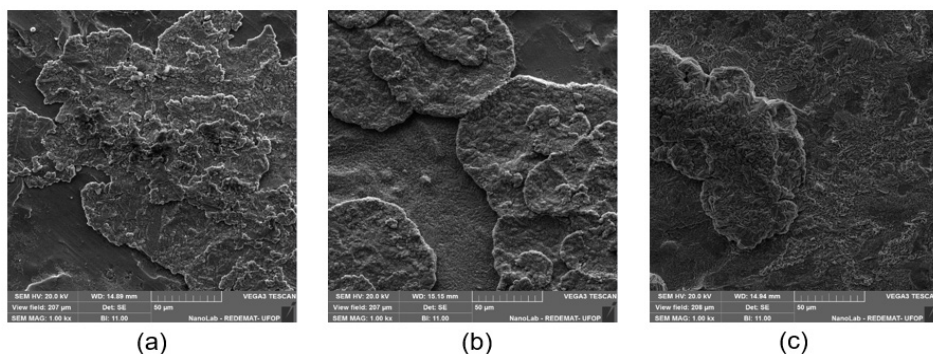


Figura 07 – Micrografias obtida via MEV com ampliação de 1000x para o AEG em diferentes concentrações de Zn²⁺: (a) 40 g.L⁻¹; (b) 50 g.L⁻¹; e (c) 60 g.L⁻¹.

3.3 Análise dos Ensaios Eletroquímicos

3.3.1 Potencial de Circuito Aberto (E_{CA})

Os resultados para o E_{CA} estão apresentados na Tabela 02, onde o potencial para a amostra de 50 g.L⁻¹ apresentou a maior variação (aproximadamente 20 mV) quando comparada com as peças obtidas nas concentrações de 40 g.L⁻¹ e 60 g.L⁻¹, que apresentaram valores próximos, mantendo-se ao redor de - 0,890 V(Ag/AgCl).

| $(\text{Zn}^{2+}) \text{ g.L}^{-1}$ | $(E_{CA} \pm \sigma_{E_{CA}}) \%$ |
|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 40 | $-0,895 \pm 0,005$ |
| 50 | $-0,874 \pm 0,003$ |
| 60 | $-0,902 \pm 0,003$ |

Tabela 02 – Relação dos valores para o E_{CA} após 90 min de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ para cada uma das condições estudadas, acompanhadas de seu respectivo desvio padrão.

3.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os resultados para a EIE estão apresentados na Figura 08. Analisando o diagrama de Nyquist para todas as concentrações é possível notar a prevalência de formação do perfil constituído por dois arcos capacitivos. Tal perfil foi observado também para o aço galvanizado exposto em atmosfera costeira, onde o autor destaca que nos estágios iniciais da corrosão do zinco é formada a camada de óxido porosa em sua superfície (YADAV, 2008).

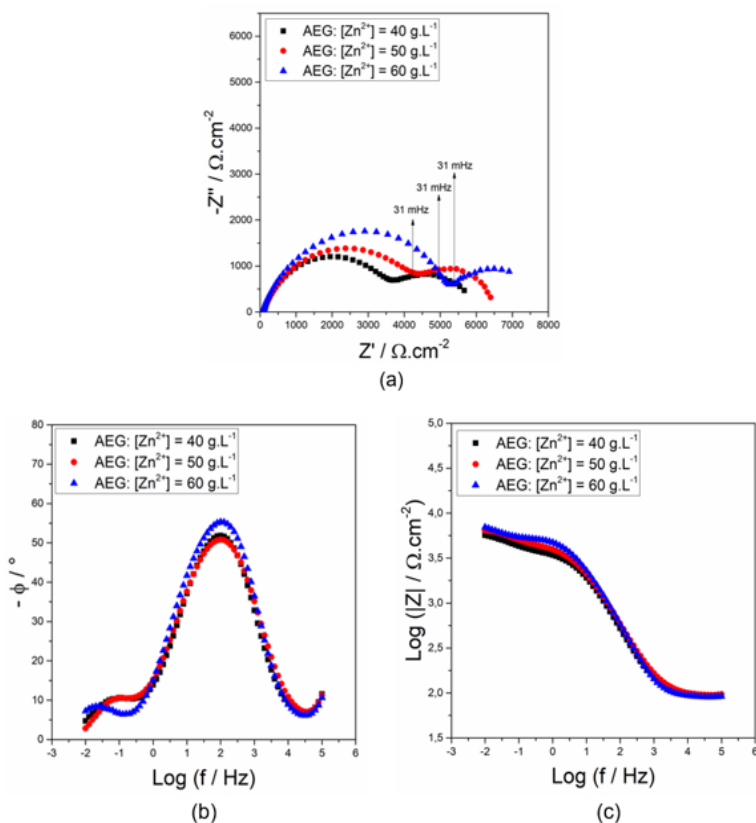


Figura 08 – Diagramas de EIE obtidos após 90 min de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ para a AEG em diferentes concentrações de Zn²⁺, sendo (a) diagrama de Nyquist; (b) diagrama de Bode com o ângulo de fase; e (c) diagrama de Bode com o logaritmo do módulo de impedância.

A partir da análise dos resultados apresentados no diagrama de Nyquist (Figura 08a), observa-se que a variação da concentração do Zn não modificou o mecanismo de corrosão da peça com o revestimento, sendo perceptível o aumento do diâmetro do primeiro arco capacitivo com o aumento da concentração de Zn, indicando a prevalência da dissolução do zinco na formação de sua camada de óxido porosa antes de atingir o substrato (YADAV, 2008).

Tal comportamento pode ainda ser observado no diagrama de Bode contendo o logaritmo do módulo de impedância (Figura 08c), onde a concentração de 60 g.L⁻¹ apresentou a maior resistência à corrosão, estando condizente com a microscopia, uma vez que tal peça apresentou maior homogeneidade (PARK; SZPUNAR, 1998).

Destaca-se por meio do diagrama de Bode contendo o ângulo de fase (Figura 08b) a presença de duas constantes de tempo, característico da resposta obtida em revestimentos (LINS et al., 2006), sendo uma constante em alta frequência e a segunda em baixa frequência, de modo análogo às curvas observadas no diagrama de Nyquist.

3.3.3 Resistência à Polarização Linear (R_P)

Os resultados para a R_P estão indicados na Tabela 03. Observa-se o mesmo comportamento reportado no tópico anterior referente aos ensaios de EIE, onde a máxima concentração de Zn (60 g.L⁻¹) conferiu maior proteção ao substrato com relevância estatística.

| (Zn ²⁺) g.L ⁻¹ | (R _P ± σ _{R_P}) % |
|---------------------------------------|--|
| 40 | 4644 ± 225 |
| 50 | 5005 ± 264 |
| 60 | 6180 ± 342 |

Tabela 03 – Relação dos valores para a R_P após 115 min imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ para cada uma das condições estudadas, acompanhadas de seu respectivo desvio padrão.

3.3.4 Curvas de Polarização Potenciodinâmicas (CPP)

Analisando as CPP para cada uma das concentrações estudadas (Figura 09) é possível observar o mesmo comportamento obtido nos ensaios de EIE e de R_P, onde a máxima concentração estudada apresentou a menor densidade de corrente de corrosão associado ao com potencial de corrosão mais negativo, tal qual indicado nos ensaios de E_{CA}. Assim como indicado nos ensaios de EIE, a variação da concentração de zinco no eletrólito não modificou o mecanismo de corrosão do material, apresentando comportamentos semelhantes tanto nos ramos anódicos quanto nos ramos catódicos.

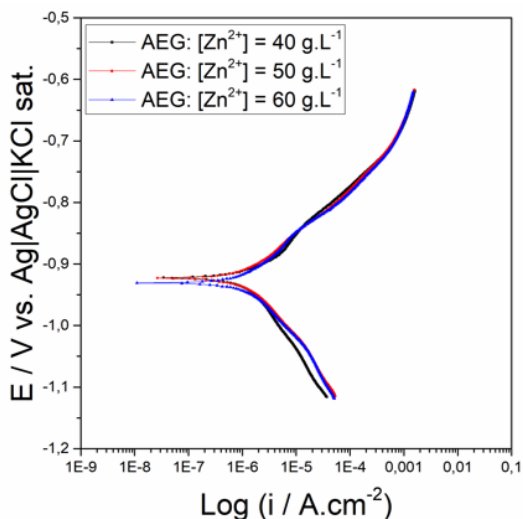


Figura 09 – Curvas de Polarização Potenciodinâmicas obtidas após 120 min de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ para o Aço Eletro galvanizado (AEG) em diferentes concentrações de Zn²⁺.

4 | CONCLUSÕES

A variação da concentração de zinco não impactou de modo significativo na eficiência de corrente do processo, onde o mesmo manteve-se abaixo de 90 %. Tal constatação refletiu sobre a morfologia do revestimento, onde foi observada a presença de falhas em todas as condições analisadas, sendo observado que o aumento da concentração de zinco tendeu a aumentar a homogeneidade do revestimento. Comportamento também observado nos ensaios eletroquímicos, onde a concentração de 60 g.L⁻¹ apresentou a maior resistência à corrosão. Salienta-se, no entanto, que mais estudos devem ser realizados com o intuito de adequar a concentração de zinco à densidade de corrente do processo para se obter um revestimento mais homogêneo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES [Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (88887.495176/2020-00)] pelo apoio financeiro à pesquisa; à Usiminas S.A. pelo fornecimento do aço AISI 1008; à Nexa Resources S.A. pelo fornecimento do zinco; à Klintex Insumos Industriais Ltda. pelo fornecimento do desengraxante alcalino para aço carbono; ao Laboratório de Nanotecnologia da Rede Temática de Materiais na Universidade Federal de Ouro Preto (NanoLab/RedeMat/UFOP, MG, BR) pelas análises de MEV-EED; à Universidade Estadual de Santa Cruz e ao Laboratório de Materiais e Meio Ambiente (LAMMA/UESC, BA, BR) pelo suporte, insumos e equipamentos que possibilitaram a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, M. D. DE J. et al. **Glycerol Effect on the Corrosion Resistance and Electrodeposition Conditions in a Zinc Electroplating Process.** Materials Research, v. 22, n. 4, 2019.

ALSHATER, A. F. et al. **A correlative study amongst overlay nanostructure and emanating corrosion behavior of pulse-electroplated nanocrystalline zinc on carbon steel.** Applied Nanoscience (Switzerland), v. 9, n. 3, p. 289–304, 2019.

KUL, M. et al. **Effect of Process Parameters on the Electrodeposition of Zinc on 1010 Steel: Central Composite Design Optimization.** International Journal of Electrochemical Science, v. 15, p. 9779–9795, out. 2020.

LINS, V. DE F. C. et al. **Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization applied to evaluation of porosity of phosphate conversion coatings on electrogalvanized steels.** Applied Surface Science, v. 253, n. 5, p. 2875–2884, 2006.

MAJUSTE, D. et al. **Role of organic reagents and impurity in zinc electrowinning.** Hydrometallurgy, v. 152, p. 190–198, 2015.

MURALIDHARA, H. B.; NAIK, Y. A.; VENKATESHA, T. V. **Effect of condensation product of glycyl-glycine and furfural on electrodeposition of zinc from sulphate bath.** Bulletin of Materials Science, v. 29, n. 5, p. 497–503, 2006.

NAKANO, H. **Effects of plating factors on morphology and appearance of electrogalvanized steel sheets.** Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), v. 19, n. 4, p. 835–841, 2009.

PAN, J. et al. **Zinc deposition and dissolution in sulfuric acid onto a graphiteresin composite electrode as the negative electrode reactions in acidic zinc-based redox flow batteries.** Journal of Applied Electrochemistry, v. 43, n. 5, p. 541–551, 2013.

PANOSIAN, Z. **Principais Tipos de Banhos para Eletrodeposição de Zinco - Revisão Bibliográfica.** Revista Tratamento de Superfícies, p. 32–41, 1999.

PARK, H.; SZPUNAR, J. A. **The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings.** Corrosion Science, v. 40, n. 4–5, p. 525–545, 1998.

SANTOS, A. M. et al. **Evaluation of Palm Kernel Cake Powder (*Elaeis guineensis* Jacq.) as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Media.** Metals and Materials International, n. 0123456789, 2020.

SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. **Modern Electroplating.** 5th Ed ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010.

SCOTT, A. C. et al. **Experimental determination of the factors affecting zinc electrowinning efficiency.** Journal of Applied Electrochemistry, v. 18, n. 1, p. 120–127, 1988.

SHANMUGASIGAMANI; PUSHPAVANAM, M. **Role of additives in bright zinc deposition from cyanide free alkaline baths.** Journal of Applied Electrochemistry, v. 36, n. 3, p. 315–322, 1 fev. 2006.

YADAV, A. P. **Electrochemical Impedance Response of Zn and Galvanized Steel Corroding under Marine Atmospheric Environments.** J. Nepal Chem. Soc., v. 23, p. 33–42, 2008.

COMPORTAMENTO EM FADIGA DA LIGA TI-30TA APÓS TRATAMENTO ALCALINO E TÉRMICO - APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Data de aceite: 01/07/2021

Data de submissão: 05/06/2021

Kerolene Barboza da Silva

Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Engenharia, campus de
Guaratinguetá - São Paulo
<http://lattes.cnpq.br/8554305601491359>

Valdir Alves Guimarães

Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Engenharia, campus de
Guaratinguetá - São Paulo
<http://lattes.cnpq.br/0046683123125878>

Ana Paula Rosifini Alves Claro

Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Engenharia, campus de
Guaratinguetá - São Paulo
<http://lattes.cnpq.br/2302418953025459>

RESUMO: Nos últimos anos, titânio e suas ligas têm sido amplamente estudados com o objetivo de acelerar e melhorar o processo de osseointegração por meio de alterações superficiais. O tratamento alcalino e térmico é um método típico de modificação da superfície, responsável pelo surgimento de uma camada microporosa de óxidos bioativos. No entanto, é importante lembrar que os implantes trabalham sob a ação de carregamentos mecânicos complexos e que, em várias situações, é bastante comum a ocorrência de falhas por fadiga. Uma vez que a superfície do implante está sujeita a maiores solicitações que qualquer outra parte,

suas características são muito importantes. O objetivo da presente pesquisa é estudar a influência da alteração de superfície, por meio da realização do tratamento alcalino e térmico, no comportamento em fadiga da liga Ti30Ta. O trabalho foi iniciado com a fusão dos elementos da liga em forno a arco voltaico em atmosfera de argônio, seguido de tratamento térmico e forjamento rotativo. Para o estudo de fadiga foram confeccionados corpos de provas padrão. A modificação da superfície foi realizada por meio do tratamento alcalino em solução de NaOH 1,5 M e tratamento térmico. Posteriormente, os corpos de prova foram ensaiados em fadiga. A caracterização utilizou técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, rugosidade e ângulo de contato. Os resultados obtidos sugerem que a modificação da superfície, dentro das condições realizadas, não influenciou no desempenho mecânico da liga Ti30Ta.

PALAVRAS-CHAVE: Fadiga. Ligas de titânio. Tratamento alcalino. Propriedades mecânicas. Biomateriais.

FATIGUE BEHAVIOR OF THE TI-30TA ALLOY AFTER ALKALINE AND HEAT TREATMENT - BIOMEDICAL APPLICATIONS

ABSTRACT: In recent years, titanium and its alloys have been studied in order to accelerate and to improve the osseointegration process by superficial changes. Alkaline and heat treatment is a typical method of surface modification by surface deposition of bioactive oxides with a porous surface. However, it is important to remember

that the implants work under the action of complex mechanical loads and the occurrence of failures due to fatigue is quite common in many situations. Since the surface implant is subject to greater demands than any other part, its characteristics are very important. The goal of this research is to study the influence of modification surface on the fatigue behavior of the Ti30Ta alloy. This work was started with the experimental alloy obtained by melting of the elements in a voltaic arc furnace, heat treatment and cold work. For the fatigue study were prepared specimens. The surface modification was carried out by alkaline treatment using NaOH solution 1,5 M and heat treatment. Later, the specimens were tested in fatigue. The characterization was performed using optical microscopy, scanning electron microscopy, X - ray diffraction, roughness and contact angle. The results obtained suggested that surface modification did not affected the Ti30Ta alloy mechanical performance.

KEYWORDS: Fatigue. Titanium alloys. Alkaline treatment. Mechanical properties. Biomaterials.

1 | INTRODUÇÃO

Os materiais empregados para a substituição e regeneração da estrutura óssea enquadram-se no grupo de materiais denominados biomateriais. Estes materiais devem oferecer um conjunto de propriedades físicas, químicas e biológicas que permitam exercer a função desejada, além de estimular uma resposta adequada dos tecidos vivos (GUASTALDI; APARECIDA, 2010).

A demanda por biomateriais cresce continuamente devido ao aumento da expectativa de vida. A população mundial está ficando cada vez mais velha e estima-se que no ano de 2050 21,1% da população mundial, mais de dois bilhões de pessoas, tenha idade superior a 60 anos. Também intensificam o mercado dos biomateriais, a elevação do poder aquisitivo das pessoas nos países emergentes, que propiciam o tratamento de vários tipos de doenças e ainda, os progressos tecnológicos na abordagem de enfermidades antes vistas como não tratáveis (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Nos últimos anos, houve um progresso significativo no uso de dispositivos médicos avançados e implantes. O mercado dos implantes foi avaliado em US\$ 79,1 bilhões em 2014, desde então, estima-se um crescimento de 6,73% ao ano atingindo US\$ 133 bilhões em 2022 (FLOROIAN et al., 2016).

Em torno de 70 a 80% dos implantes são feitos a partir de biomateriais metálicos (NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012). Os metais e suas ligas são amplamente utilizados nos diferentes campos da biomedicina, tais como aplicações ortopédicas, dentárias, cardiovasculares entre outros. São requisitos essenciais para a utilização de um biomaterial em implantes: elevada resistência à corrosão e mecânica, biocompatibilidade, módulo de elasticidade próximo ao do osso e resistência à fadiga (CAPELLATO et al., 2013).

Atualmente, as ligas a base de cobalto-cromo, titânio, titânio comercialmente puro (cp) e o aço inoxidável são os metais mais utilizados em aplicações biomédicas (KONATU

et al., 2016). O titânio e suas ligas são amplamente utilizados na reparação ou substituição óssea, e vêm conquistando cada vez mais espaço, devido à sua excelente resistência à corrosão, superior biocompatibilidade, elevada razão resistência/peso, e ainda menor módulo de elasticidade, o qual está mais próximo dos ossos quando comparado a outros materiais metálicos (MOHAMMED; KHAN; SIDDIQUEE, 2014).

A liga Ti-6Al-4V começou a substituir gradativamente o titânio cp na fabricação de próteses ortopédicas e implantes dentários devido à sua excelente resistência específica, resistência à corrosão e características de biocompatibilidade, no entanto, estudos relatam que os elementos presentes nesta liga, a longo prazo, podem ocasionar doenças degenerativas. Os íons de vanádio podem alterar a cinética da atividade associada às células de resposta inflamatória, enquanto a presença de alumínio aumenta o potencial para o desenvolvimento do mal de Alzheimer (KONATU et al., 2016) (MOHAMMED; KHAN; SIDDIQUEE, 2014).

O módulo de elasticidade é considerado uma das propriedades mecânicas mais importantes por conta do efeito “*stress shielding*”, que é uma das principais causas de cirurgias de revisão (HUSSEIN et al., 2016). Devido à alta rigidez do material implantado o osso não está devidamente carregado, o que leva gradativamente a atrofia óssea e afrouxamento do implante. O uso de material de baixo módulo de elasticidade pode bloquear ou dificultar este efeito (KIRMANIDOU et al., 2016).

Diversos estudos têm sido realizados com Ti, Zr, Nb, Mo, Ta e Sn visando desenvolver novos materiais para implantação com melhores propriedades mecânicas, baixo módulo de elasticidade, excelente biocompatibilidade e que possam ser introduzidos com segurança no corpo humano (HUSSEIN et al., 2016). O tântalo é um metal que, devido a sua biocompatibilidade e alta resistência à corrosão, vem sendo bastante utilizado em aplicações biomédicas. Conhecido por sua excelente tenacidade à fratura e trabalhabilidade, o tântalo tem sido uma das apostas consideradas na busca por melhores propriedades mecânicas e biológicas para as ligas de titânio (RODRIGUES, 2013).

As ligas do sistema Ti-Ta têm sido estudadas na busca de proporções ideais de liga que possam oferecer propriedades mecânicas semelhantes ao tecido vivo e superior biocompatibilidade. Em particular, a liga Ti30Ta fornece propriedades mecânicas mais próximas do tecido natural do que os materiais metálicos disponíveis comercialmente, apresentando menor módulo de elasticidade, resistência à deformação melhorada e superior alongamento (CAPELLATO et al., 2012).

Além das propriedades já apresentadas, a osseointegração é um requisito fundamental na determinação do sucesso ou falha do implante. Abordagens atuais investem na modificação superficial com intuito de possibilitar a deposição de materiais análogos ao osso, como a apatita, por processos físicos e químicos, com o objetivo de favorecer ainda mais a formação e o crescimento ósseo neoformado e, com isso, diminuir o tempo de osseointegração (CAPELLATO et al., 2013).

Uma das maneiras empregadas para aperfeiçoar o uso do titânio e suas ligas em implantes tem sido a modificação superficial através do tratamento alcalino e térmico. Este tratamento é um método químico de mudança da superfície responsável pelo surgimento de óxidos bioativos com uma superfície porosa nanoestruturada, que quando em contato com fluidos corpóreos é capaz de estimular a formação de apatita biologicamente ativa. Estudos realizados por Zareidoost et al. (2012) relataram que o aumento da rugosidade superficial do implante propicia a proliferação de células formadoras do tecido ósseo, bem como o aumento da adsorção de proteínas, dessa forma acelerando o processo de osseointegração.

De acordo com Claros et al. (2016) o comportamento em fadiga de um implante metálico, principalmente a nucleação de uma trinca, pode sofrer influência da modificação superficial. Uma superfície mais rugosa pode modificar o desempenho mecânico, diminuir a integridade estrutural e diminuir a resistência à fadiga, visto que a presença de elevadores de estresse em um espécime carregado acelera o estágio inicial de crescimento da trinca. Para Campanelli et al. (2017) a aplicação bem-sucedida de materiais portadores de carga com superfície modificada, exige comprovada resistência à fadiga.

Como o equilíbrio entre propriedades biológicas e mecânicas é um desafio na concepção de um implante submetido a cargas cíclicas, a proposta do presente estudo é analisar o comportamento em fadiga da liga Ti-30Ta após tratamento alcalino e térmico. O resultado foi comparado com a resposta da mesma liga sem o referido tratamento.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Processamento da liga e obtenção das amostras

No início deste trabalho, foram realizadas as operações para obtenção da liga Ti-30Ta %p a partir do titânio comercialmente puro (grau II) e tântalo com 99,9% de pureza. A pesagem dos elementos foi realizada em uma balança analítica de acordo com a composição escolhida. A fusão foi realizada em forno a arco voltaico com atmosfera inerte (gás argônio) e cadinho de cobre refrigerado, onde os materiais foram dispostos por ordem de densidade, o mais denso (Ta) sobre o menos denso (Ti). A fusão dos metais ocorre pela passagem de corrente elétrica entre o eletrodo inerte de tungstênio e o material sobre o cadinho de cobre. A liga foi refundida por pelo menos 10 vezes para garantir a homogeneidade da composição.

Após a fusão, os lingotes foram tratados termicamente para garantir a uniformidade da estrutura e estabilizar uma fase mais suscetível à deformação mecânica, respectivamente, visto que posteriormente seriam forjados à frio. O tratamento térmico de homogeneização foi realizado em forno tubular a 1000 °C durante 1440 minutos (24 horas) e seguido do resfriamento lento dos lingotes. O tratamento térmico de solubilização foi realizado também em forno tubular, mediante o aquecimento da liga à 950 °C por 120 minutos (2 horas). Em

seguida, foram usados água e gelo para o resfriamento brusco.

O forjamento faz-se necessário para a obtenção de amostras com dimensões regulares. Os lingotes foram deformados através da aplicação de forças de compressão de forma radial, que a cada passe estabeleceu uma redução de cerca de 20% no diâmetro, permitindo um tarugo com diâmetro final de 9,5 mm. Após o forjamento os tarugos foram novamente solubilizados, devido ao elevado grau de encruamento na etapa de forjamento. O tratamento térmico de solubilização foi realizado nas mesmas condições mencionadas anteriormente.

Todos os tarugos obtidos foram destinados à confecção dos corpos de prova padrão para a realização do ensaio de fadiga de acordo com a norma ASTM E 466. Cada tarugo foi cortado e usinado com as dimensões apresentadas no esquema da Figura 1. Novamente, após a etapa de usinagem, os corpos de prova foram solubilizados para remover possíveis tensões residuais.

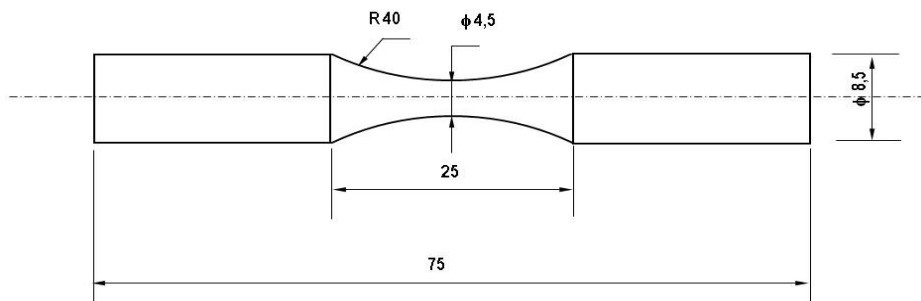


Figura 1 – Forma e dimensões (mm) dos corpos de prova de fadiga.

Fonte: Autor.

2.2 Tratamento alcalino e térmico

O tratamento de superfície foi realizado diretamente nos corpos de prova de fadiga, que foram antecipadamente lixados com lixas de granulometria 100 e então lavados em ultrassom com água destilada e acetona por 30 minutos. Durante o tratamento alcalino, os corpos de prova estiveram imersos em solução de NaOH 1,5M, onde permaneceram em banho-maria a 60 °C por 24 horas. Finalizado o tratamento alcalino, os corpos de prova foram lavados com água destilada e secos em estufa a 40 °C por 24 horas. Durante o tratamento térmico os corpos de prova foram mantidos a 300 °C por 1 hora e resfriados lentamente até a temperatura ambiente.

2.3 Ensaio de resistência à fadiga

O ensaio de fadiga axial foi realizado em um equipamento servo-hidráulico (Instron). Para o teste, foi utilizado um carregamento senoidal de amplitude constante com controle

de carga, razão de carregamento $R= 0,1$ e frequência de 10 Hz à temperatura ambiente. Para a definição das tensões nas quais a liga foi ensaiada, partiu-se de parâmetros de propriedades estabelecidos em trabalhos previamente realizados com a liga. Bortolini Júnior (2016) realizou a caracterização mecânica da liga Ti-30Ta na condição solubilizada, conforme os seguintes dados da Tabela 1.

| | Limite de resistência à tração (MPa) | Tensão de escoamento (MPa) | Módulo de elasticidade (GPa) | Deformação (%) |
|---------|--------------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------|
| Ti-30Ta | 528 | 357 | 48 | 13,2 |

Tabela 1 - Propriedades mecânicas da liga Ti-30Ta.

Fonte: Bortolini Júnior (2016).

O critério inicialmente posto para a definição das tensões aplicadas foi baseado na tensão limite de resistência à tração da liga (528 MPa), sobre o qual se adotou 85%. As tensões seguintes foram progressivamente reduzidas. Neste estudo, a resistência à fadiga foi definida como a tensão máxima na qual a amostra não falha em 10^6 ciclos.

2.4 Caracterização da liga

Amostras com 3 mm de espessura cortadas a partir dos tarugos após o forjamento foram lixadas com lixas d'água de carbeto de silício (SiC) com grana de 100 a 1500. Após o lixamento as amostras foram limpas em banho ultrassônico com água destilada. O polimento foi realizado com solução de sílica coloidal e ácido oxálico (5%) e quando finalizado, as amostras foram novamente lavadas em banho ultrassônico. Em seguida, foi realizado o ataque químico em solução de 5 ml de HF, 30 ml de HNO_3 e 65 ml de H_2O com a imersão da superfície por 15 segundos seguido de lavagem em água corrente e secagem. Para identificar as fases presentes uma análise de difração foi realizada a temperatura ambiente em um difratômetro de raios X (PANalytical, Empyrean) utilizando os seguintes parâmetros: potência de 40 kV, corrente de 25 mA, comprimento de onda do Cu K α , varredura entre os ângulos 20° e 90°, com velocidade angular de varredura de 0,02 °/s.

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada visando uma análise comparativa entre a morfologia superficial da liga em duas condições, com e sem tratamento alcalino e térmico. A molhabilidade da superfície foi avaliada por meio da medida do ângulo de contato, com auxílio de um goniômetro (Krüss) automatizado, em amostras com e sem tratamento alcalino e térmico. As alterações de rugosidade na liga Ti-30Ta, induzidas pela modificação de superfície, foram realizadas medidas de rugosidade (Ra) com um rugosímetro (Mahr, Marsurf M300). As medidas foram registradas para as duas condições superficiais estudadas, substrato e com tratamento alcalino e térmico, em três pontos diferentes dentro do comprimento útil do corpo de prova e determinadas através da média

aritmética dos valores obtidos.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização da liga experimental

A microestrutura da liga Ti-30Ta é mostrada na Figura 2 (a). A imagem revela a presença da fase ortorrômbica α'' formada a partir do tratamento térmico de solubilização. As estruturas finas e paralelas, semelhante a uma agulha, que podem ser observadas evidenciam a existência desta fase. As ligas de titânio com adição de tântalo apresentam uma redução na temperatura de transformação alotrópica, visto que o tântalo é classificado com um elemento β -estabilizador e facilita a formação de fase β . No entanto, para a liga de Ti-30Ta a quantidade adicionada de tântalo não é suficiente para estabilizar por completo a fase β , tornando-a metaestável. (KONATU et al., 2016). Zhou *et al.* (2004) verificou a formação de martensita ou fase α'' em ligas de Ti-Ta, como resultado da decomposição da fase β , quando estas apresentaram teores de tântalo entre 30 e 50 % e foram resfriadas rapidamente a partir do campo β a 950 °C ou sofreram deformação mecânica. De acordo com Zhou; Niinomi (2009), a fase metaestável α'' confere as ligas do sistema Ti-Ta uma boa combinação de baixo módulo de elasticidade e superior resistência à deformação em relação à fase β .

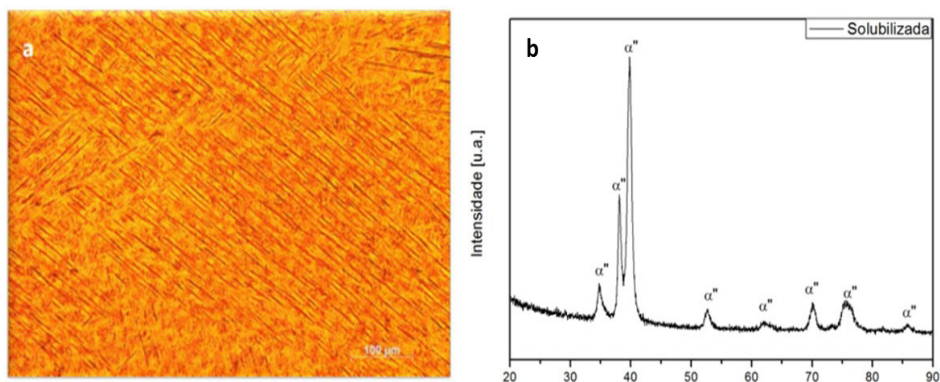


Figura 2 - Micrografia da liga Ti-30Ta após processamento (a) ampliação de 10000x e (b) difratograma de raios X.

Fonte: Autor.

A microestrutura da liga Ti-30Ta também foi investigada por difração de raios X. O espectro, Figura 2 (b), apresentou picos característicos da fase α'' formada durante a solubilização. Estes resultados também foram verificados em estudos realizados para o

sistema Ti-Ta por Konatu et al. (2016). De acordo com Zhou et al. (2007) as ligas do sistema Ti-Ta com teor de tântalo de 30%p levam a retenção de fase α à temperatura ambiente. Segundo Ehtemam-Haghighi et al. (2016) o mecanismo de transformação martensítica que origina a fase ortorrômbica α pode ocorrer devido ao resfriamento rápido sem a presença de esforços mecânicos ou por meio de conformação mecânica. Esta fase também pode ser encontrada em ligas de titânio pertencentes a outros sistemas binários e ternários, como por exemplo, Ti-7,5Mo e Ti-Fe-Nb (HO et al., 1999).

3.2 Caracterização da superfície modificada

Na Figura 3, é mostrada uma sequência de imagens, obtidas por microscopia eletrônica de varredura que permitem descrever as características da superfície da liga Ti-30Ta, tanto substrato quanto após a modificação superficial com o tratamento alcalino e térmico.

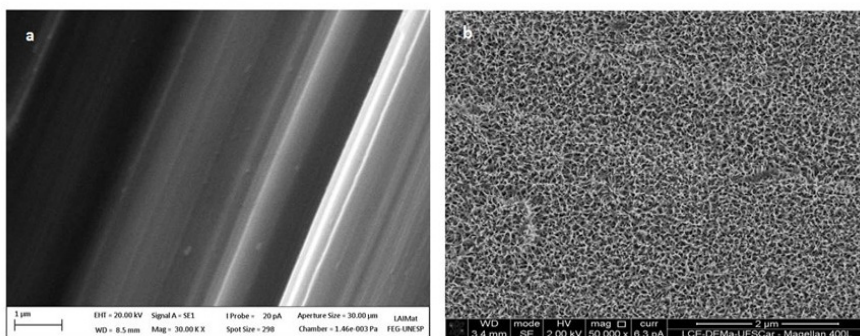


Figura 3 - Micrografias da superfície das amostras obtidas por MEV (a) substrato (grupo controle) e (b) após tratamento alcalino e térmico.

Fonte: Autor.

Baseado nas imagens apresentadas é possível observar a formação de um filme poroso sobre a superfície após o tratamento alcalino e térmico, que ocasionou uma pequena alteração na topografia, Figura 3 (b), enquanto para o substrato apenas sulcos resultantes do lixamento podem ser notados, Figura 3 (a).

Uma análise qualitativa do filme formado após o tratamento de superfície foi obtida a partir da caracterização por EDS, que indicou a presença de elementos como Ti, Ta, Na e O_2 . A composição química do filme óxido formado sugere a deposição de uma camada de tantalato de sódio sobre a superfície do substrato após a modificação com NaOH, conforme observado na Figura 4.

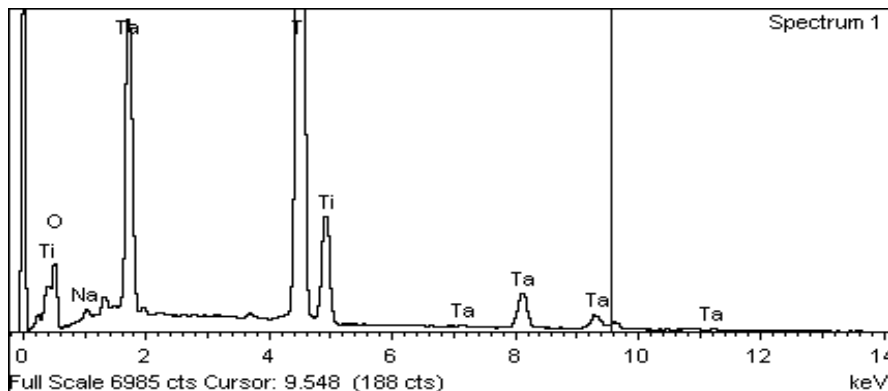


Figura 4 – Espectro de EDS da liga Ti-30Ta após tratamento alcalino e térmico.

Fonte: Autor

Uma camada de tantalato hidratado carregado negativamente forma-se sobre a superfície e incorpora íons Na^+ para manter a neutralidade. Como resultado é formado uma camada de tantalato de sódio na superfície da liga (WADA, 2016). Os resultados também foram encontrados por Cho et al. (2013) indicando que a superfície da liga Ti-30Ta submetida ao tratamento alcalino é composta principalmente por Na_5TaO_5 e $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$. Capellato et al. (2013) sugere que superfície da liga Ti-30Ta modificada quimicamente apresenta uma camada de hidrogel de tantalato de sódio amorfo.

De acordo com Asri et al. (2017), a mudança na rugosidade superficial provocada pelo surgimento de uma camada porosa de tantalato de sódio após tratamento químico com NaOH é introduzida nos implantes metálicos com o objetivo de melhorar sua adesão com o tecido ósseo. A rugosidade favorece a nucleação de apatita, pois aumenta a superfície total disponível para aposição óssea, que em maior quantidade é capaz de promover a rápida fixação biológica dos implantes. No presente estudo foi verificado que a rugosidade média da superfície da liga de Ti-30Ta aumentou após a modificação de superfície, como mostrado na Tabela 2. O substrato (grupo controle) apresentou uma rugosidade de aproximadamente $1,31 \mu\text{m}$. Depois de realizado o tratamento alcalino e térmico a superfície apresentou-se mais rugosa do que inicialmente, com uma medida de $1,44 \mu\text{m}$. Alguns estudos relatam que o aumento da rugosidade superficial estimula a atividade celular. E ainda, que as ligas de titânio com rugosidade superficial entre $0,80$ - $1,90 \mu\text{m}$ possuem melhores respostas celulares do que as ligas com rugosidade superficial de $0,2 \mu\text{m}$ (OU; WANG, 2016).



| Amostra | Ângulo de contato (°) | | Rugosidade (μm) |
|----------------------------------|--------------------------|---|---------------------------------|
| Substrato (controle) | 61,0 + 0,97 |  | 1,31 |
| Tratamento alcalino e térmico | 21,1 + 0,68 |  | 1,44 |

Tabela 2 – Medidas de ângulo de contato e rugosidade da superfície.

Fonte: Autor.

A Tabela 2 permite observar também os resultados das medidas de ângulo de contato para as duas condições superficiais estudadas. O tratamento alcalino e térmico diminuiu o ângulo de contato da superfície em relação ao substrato, tornando-a mais hidrofílica. As medidas do ângulo de contato obtidas após tratamento alcalino e térmico foram semelhantes aos encontrados por Carvalho (2013).

Uma superfície caracterizada por ângulo menor que 90° é denominada hidrofílica, e aquelas com ângulo superior a 90° , hidrofóbica. Estudos realizados por Eliaz et al. (2009) verificou como a resposta celular pode ser influenciada pela energia de superfície, em amostras de titânio. Variando a molhabilidade, o autor comprovou que superfícies hidrofóbicas, de menor energia superficial, exibem menor densidade celular quando comparadas a superfícies hidrofílicas. Os materiais para aplicação biomédica, via de regra devem ser mais hidrofílicos, pois este com maior energia superficial favorece a interação biológica (ESCADA et al., 2010).

3.3 Comportamento em fadiga

Os resultados obtidos a partir da realização dos ensaios de fadiga encontrados neste estudo são apresentados na Tabela 3. A partir da sua realização foi possível avaliar o comportamento da liga em fadiga após a modificação da superfície com tratamento alcalino e térmico empregando a superfície lixada como grupo controle.


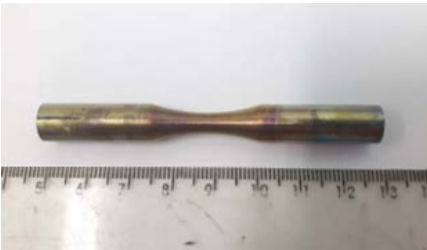
| Condição | Tensão (MPa) | Número de ciclos | |
|-------------------------------|--------------|------------------|--|
| Substrato (controle) | 340 | 1000000 |  |
| Tratamento alcalino e térmico | 340 | 1000000 |  |

Tabela 3– Caracterização em fadiga da liga experimental Ti-30Ta.

Fonte: Autor.

A partir dos dados da Tabela 3 é possível notar que em um nível de tensão específica (340 MPa) a liga Ti-30Ta atinge 10^6 ciclos, entrando na categoria de vida infinita. Após a implantação, o comportamento ideal dos dispositivos sugere seu funcionamento em regime de fadiga de alto ciclo, para usar com confiança os implantes por um longo período de tempo, visto que uma falha repentina pode acarretar sérios danos ao indivíduo (NIINOMI, 2007).

A equivalência dos dados obtidos indica que a vida em fadiga neste nível de tensão é idêntica dentro das condições superficiais analisadas. Esses resultados sugerem que a camada superficial modificada pelo tratamento alcalino e térmico com os parâmetros previamente especificados, tem pouca influência sobre o comportamento em fadiga da liga Ti-30Ta, principalmente no regime de fadiga de alto ciclo onde, segundo Campanelli et al. (2017) a nucleação de trinca é muito sensível a condição da superficial.

4 | CONCLUSÃO

A partir deste trabalho foi possível concluir que:

- O tratamento alcalino e térmico, dentro dos parâmetros apresentados neste trabalho, mostrou-se eficaz na modificação da superfície. O filme microporoso formado possui características, que de acordo com a literatura, beneficia a formação de apatita e melhora a aderência entre o substrato e o tecido ósseo;
- O resultado do ensaio de fadiga sugere que a modificação da superfície empre-

gando o tratamento alcalino e térmico não apresentou significativa influência sobre a resistência à fadiga da liga Ti30Ta, visto que o mesmo o comportamento foi observado em ambas as condições analisadas.

REFERÊNCIAS

- ABRAHÃO, R. R.R.; BITTENCOURT, C.; TSURUTA, K. M.; RADE, R.S.L. **Fadiga de materiais – Uma revisão bibliográfica**. XII Seminário de iniciação científica – Universidade Federal de Uberlândia, 2008.
- ASRI, R.I.M.; HARUN, W.S.W.; SAMYKANO, M.; LAH, N.A.C.; GHANI, S.A.C; TARLOCHAN, F.; RAZA, M.R. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. **Materials Science and Engineering**, v. 77, p. 1261–1274, 2017.
- BORTOLINI JÚNIOR, C. **Influência da deformação a frio na recristalização da liga Ti30Ta para aplicações biomédicas**. 2016. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia mecânica) – Universidade estadual paulista, Guaratinguetá, 2016.
- CAMPANELLI, L.C.; SILVA, P.S.C.P.; JUNIOR, A.M.J.; BOLFARINI, C. Effect of hydrogen on the fatigue behavior of the near- β Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr alloy. **Scripta Materialia**, v. 132, p. 39-43, 2017.
- CAPELLATO P.; SMITH, B.S; POPAT, K.C.; CLARO A.P.R.A. Fibroblast functionality on novel Ti-30Ta nanotube array. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, p. 2060-2067, 2012.
- CAPELLATO, P.; RIEDEL, N.A.; WILLIAMS, J.D.; MACHADO, J.P.B.; KETUL, C.P.; CLARO, A.P.R.A. Engineering, **Surface Modification on Ti-30Ta Alloy for Biomedical Application**. v. 5, p. 707-713, 2013.
- CAPELLATO P.; ESCADA A.L.A.; POPAT, K.C.; CLARO A.P.R.A. Interaction between mesenchymal stem cells and Ti-30Ta alloy after surface treatment. **J Biomed Mater Res Part A**, v. 102, p. 2147–2156, 2014.
- CARVALHO, L.M.F. **Avaliação de implantes dentários da liga experimental Ti30Ta após tratamento de superfície biomimético e imobilização com bisfosfonato**. 2013. 69 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.
- CHO, K.; NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J.; TAO, X. Effects of Alloying Elements on the HAp Formability on Ti Alloys after Alkali Treatment. **Materials Transactions**, v. 54, n. 8, p. 1295-1301, 2013.
- CLAROS, C.A.E.; OLIVEIRA, D.P.; CAMPANELLI, L.C.; SILVA, P.S.C.P.; BOLFARINI, C. Fatigue behavior of Ti–6Al–4V alloy in saline solution with the surface modified at a micro- and nanoscale by chemical treatment. **Materials Science and Engineering**, v. 67, p. 425–432, 2016.
- CORDEIRO, J.M.; BARÃO, V.A.R. Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants? **Materials Science and Engineering**, v. 71, p. 1201-1215, 2017.
- ELIAZ, N.; SHMUELI, S.; SHUR, I.; BENAYAHU, D.; ARONOV, D.; ROSENMAN, G. The effect of surface treatment on the surface texture and contact angle of electrochemically deposited hydroxyapatite coating and on its interaction with bone-forming cells. **Acta Biomaterialia**, v. 5, p. 3178–3191, 2009.

EHTERMAM-HAGHIGHI, S.; LUI, Y.; CAO, G.; ZHANG, L. Influence of Nb on the $\beta \rightarrow \alpha'$ martensitic phase transformation and properties of the newly designed Ti-Fe-Nb alloys. *Materials Science and Engineering C*, v. 60, p. 503-510, 2016.

ESCADA, A.L.A.; RODRIGUES JR, D.; MACHADO, J.P.B.; CLARO, A.P.R.A. Surface Characterization of Ti-7.5Mo Alloy Modified by Biomimetic Method. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, n. 2, p. 383-387, 2010.

FLOROIAN, L.; RISTOSCU, C.; MIHAILESCU, N.; NEGUT, I.; BADEA, M.; URSUTIU, D.; CHIFIRIUC, M.C.; URZICA, J.; DYIA, H.M.; BLEOTU, C.; MIHAILESCU, I.N. Functionalized Antimicrobial Composite Thin Films Printing for Stainless Steel Implant Coatings. *Molecules*, v. 21, p. 2-18, 2016.

GEPREEL, M.A.H.; NIINOMI M. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation. *Journal of them mechanical behavior of biomedical materials*, v. 20, p. 407-415, 2013.

GUASTALDI, A.C.; APARECIDA, A.H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: Importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. *Química Nova*, v. 33, n. 6, p. 1352-1358, 2010.

HO, W.F.; JU, C.P.; CHERN LIN, J.H. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. *Biomaterials*, v. 20, n. 22, p. 2115-2122, 1999.

HUSSEIN, A.H.; GEPREEL, M.A.H.; GOUDA, M.K.; HEFNAWY, A.M.; KANDIL, S.H. Biocompatibility of new Ti-Nb-Ta base alloys. *Materials Science and Engineering*, v. 61, p. 574-578, 2016.

KHORASANI, A.M.; GOLDBERG, M.; DOEVEN, E.H.; LITTLEFAIR, G. Titanium in Biomedical Applications-Properties and Fabrication: A Review. *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*, v. 5, p. 593-619, 2015.

KIRMANIDOU, Y.; SIDIRA, M.; DROSOU, M.E.; BENNANI, V.; BAKOPOULOU, A.; TSOUKNIDAS, A.; MICHAELIDIS, N.; MICHALAKIS, K. New Ti-Alloys and Surface Modifications to Improve the Mechanical Properties and the Biological Response to Orthopedic and Dental Implants: A Review. *BioMed Research International*, p. 1-21, 2016.

KONATU, R.T.; SILVA, K.B.; BARROS, F.S.; CLARO, A.P.R.A. Análise do processamento da liga Ti30Ta visando aplicação biomédica. *Arch Health Invest*, v. 5, p. 235-240, 2016.

KUNCICKÁ, L.; KOCICH, R.; LOWE, T.C. Advances in metals and alloys for joint replacement. *Progress in Materials Science*, v. 88, p. 232-280, 2017.

LI, T.; KENT, D.; SHA, G.; STEPHENSON, L.T.; CEGUERRA, A.V.; RINGER, S.P.; DARGUSCH, M.S.; CAIRNEY, J. M. New insights into the phase transformations to isothermal ω and ω -assisted α in near β -Ti alloys. *Acta Materialia*, v. 106, p. 353-366, 2016.

MADHUKAR, S.; SAI, P.V.; KUMAR, S.; PRAKASH, D.J. Experimental Investigation on Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties of Titanium Alloy (Ti-6Al-4V). *International Journal of Current Engineering and Technology*, v. 7, n. 1, p. 238-242, 2017.

MANAM, N.S.; HARUN, W.S.W.; SHRI, D.N.A.; GHANI, S.A.C.; KURNIAWAN, T.; ISMAIL, M.H.; IBRAHIM, M.H.I. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 701, p. 698-715, 2017.

MOHAMMED, M.T.; KHAN, Z.A.; SIDDIQUEE, A.N. Surface Modifications of Titanium Materials for developing Corrosion Behavior in Human Body Environment: A Review. **Procedia Materials Science**, v. 6, p. 1610-1618, 2014.

NIINOMI, M. Fatigue characteristics of metallic biomaterials. **International Journal of Fatigue**, v. 29, p. 992 – 1000, 2007.

NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.1, p.30-42, 2008.

NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 8, p. 3888-3903, 2012.

OLIVEIRA, B.J.S.; CAMPANELLI, L.C.; OLIVEIRA, D.P.; GUERRA, A.P.B.; BOLFARINI, C. Surface characterization and fatigue performance of a chemical-etched Ti-6Al-4V femoral stem for cementless hip arthroplasty. **Surface & Coatings Technology**, v. 309, p. 1126-1134, 2017.

OLIVEIRA, F., FERREIRA, J. L. A., ARAÚJO, J. A. 2009. **Determinação da resistencia à fadiga do aço astm a743 – CA6NM**. Brasília: Universidade de Brasília, Tomo 1 Curva s-n, metodologia, ensaios e resultados.

OU, S., WANG, C. Fabrication of a hydroxyapatite-containing coating on Ti–Ta alloy by electrical discharge coating and hydrothermal treatment. **Surface & Coatings Technology**, v. 302, p. 238-243, 2016.

PIRES, A.L.R.; BIERHALZ, A.C.K.; MORAES, A.M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Química nova**, v. 28, n. 7, p. 957-971, 2015.

PRASAD, S.; EHRENSBERGER, M.; GIBSON, M.P.; KIM, H.; MONACO JR, E. A. Biomaterial properties of titanium in dentistry. **Journal of oral Biosciences**, v. 52, p. 192-199, 2015.

RODRIGUES, L.B. Aplicações biomédicas em ortopedia. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 9, p. 63-76, 2013.

VOORWALD, H.J.C., PADILHA, R., COSTA, M.Y.P., CIOFFI, M.O.H. Effect of electroless nickel interlayer on the fatigue strength of chromium electroplated AISI 4340 steel. **International Journal of Fatigue**, v. 29, n.4, p. 695-704, 2007.

WADA, C.M. **Estudo da osseointegração de implantes de liga Ti30Ta instalados sem estabilidade primária. Influência da associação adesivo fibrínico/ácido tranexâmico e da superfície bioativa**. 2016. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2016.

WANG, P.; WU, L.; FENG, Y.; BAI, J.; ZHANG, B.; SONG, J.; GUAN, S. Microstructure and mechanical properties of a newly developed low Young's modulus Ti–15Zr–5Cr–2Al biomedical alloy. **Materials Science and Engineering**, v. 72, p. 536-542, 2107.

ZAREIDOOST, A.; YOUSEFPOUR, M.; GHASEME, B.; AMANZADEH, A. The relationship of surface roughness and cell response of chemical surface modification of titanium. **J Mater Sci Mater Med**, v. 23, n. 6, p. 1479-88, 2012

ZHOU, Y.L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, v. 371, p. 283-290, 2004.

ZHOU, Y.L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T.; FUKUI, H.; TODA, H. Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, v. 398, p. 28-36, 2005.

ZHOU, Y.L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T.; NAKAI, M.; FUKUI, H. Comparison of Various Properties between Titanium-Tantalum Alloy and Pure Titanium for Biomedical Applications. **Materials Transactions**, v. 48, n. 3, p. 380-384, 2007.

ZHOU, Y.L.; NIINOMI, M. Ti-25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti-Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n.3, p. 1061-1065, 2009.

CAPÍTULO 8

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOMATERIAIS DE BAIXO CUSTO

Data de aceite: 01/07/2021

Data de submissão: 06/05/2021

Alessandra Ames

Universidade Estadual do Centro-Oeste
Guarapuava – PR
<http://lattes.cnpq.br/4962382723830478>

Ricardo Yoshimitsu Miyahara

Universidade Estadual do Centro-Oeste
Guarapuava – PR
<http://lattes.cnpq.br/4732577960462037>

RESUMO: Com o crescente avanço na medicina, materiais que possam atuar como substitutos ósseos tornam-se cada vez mais necessários. As biocerâmicas possuem papel de destaque neste setor devido à sua biocompatibilidade, osteocondutividade e resistência a desgastes e compressão. Um dos materiais, desse tipo, mais estudados é a hidroxiapatita, cerâmica a base de fosfato de cálcio, que possui biocompatibilidade e é constituinte da fase mineral de ossos e dentes. No entanto, a resistência mecânica de cerâmica pura de hidroxiapatita não é adequada para sustentarem determinadas áreas do corpo humano, o que requer reforço estrutural. Este trabalho visou produzir um compósito de hidroxiapatita e polímero, com baixo custo e boa eficiência, optando pela utilização de um polímero natural, cuja matéria prima é abundante no país. Foram produzidas amostras com diferentes concentrações de hidroxiapatita e biopolímero, em conjunto com materiais para aumentar

a resistência ao compósito. As amostras produzidas apresentaram resistência adequada para manipulação e moldagem inicialmente, e após calcinação, apresentaram boa resistência mecânica, demonstrando que a obtenção de biocerâmica de baixo custo foi possível.

PALAVRAS-CHAVE: Biomateriais, Hidroxiapatita, Polímero Natural.

OBTAINING AND CHARACTERIZING OF LOW-COST BIOMATERIALS

ABSTRACT: As medical science has progressed, materials that are able to act like bones substitutes become even more necessities. The bioceramics play a major role in this sector due to its biocompatibility, osteoconductivity and resistance to wear and compression. One of the most studied materials is the hydroxyapatite, calcium phosphate-based ceramic, for having biocompatibility and for being component of the mineral phase of bones and teeth. However, the ceramics mechanic strength is not proper to support certain parts of human body, and thus requires structural reinforcement. This work aims to produce a hydroxyapatite and polymer composite, with low cost and great efficiency, choosing by the production of natural polymer, whose feedstock is abundant in the country. Samples were produced with different concentration of hydroxyapatite and biopolymer, adding, afterwards, materials that increase resistance to the composite. The produced samples shown initially proper strength to manipulation and molding, and after calcination, presented good mechanical resistance, showing

that the low-cost bioceramic was possible.

KEYWORDS: Biomaterials, Hydroxyapatite, Natural Polymer.

1 | INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, como consequência do avanço da medicina, há um crescimento na expectativa de vida, o que pode acarretar problemas ósseos relacionados ao envelhecimento. É fato que, a partir dos 50 anos há um decréscimo na densidade óssea principalmente de mulheres, idade onde há uma baixa nos níveis hormonais (YAZBEK; MARQUES NETO, 2008). Além dos problemas relativos à idade, há ainda acidentes que causam perda de tecido ósseo através de fraturas. No mundo todo, cerca de 50 milhões de pessoas utilizam algum tipo de prótese óssea como forma de reconstituição de partes lesionadas (KAWACHI et al., 2000; OCAMPO; SIERRA; OROZCO, 2014).

Entre os anos de 2008 e 2010, o Sistema Único de Saúde (SUS) gastou um valor de R\$288.986.335,15 com osteopróteses, somente em idosos. Tal fato torna necessário o desenvolvimento de materiais que aprimorem enxertos e próteses ósseas e dentárias, reduzindo o custo de produção e aumentando a durabilidade e a aceitação pelo organismo (MORAES et al., 2014).

Há uma classe de materiais, os biomateriais, que são considerados bons repositores ósseos por apresentarem características como a biocompatibilidade, ou seja, a compatibilidade física e biológica com os tecidos hospedeiros, bem como elevada resistência mecânica. Tais características permitem o bom desempenho da prótese, estimulando a regeneração da região afetada (GUASTALDI; APARECIDA, 2010; KAWACHI et al., 2000).

Os biomateriais vêm ganhando destaque na área da saúde e podem ser aplicados em dispositivos biomédicos, implantes, dispositivos para liberação controlada de medicamentos, órgãos artificiais e curativos. Podem ser classificados, de forma geral, em metais, cerâmicas e polímeros (L.; R., 1994; PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

As cerâmicas possuem papel de destaque dentre os biomateriais devido as suas propriedades cristalográficas e a elevada compatibilidade com ossos e dentes. Ainda, são classificadas de acordo com o nível de interação com o organismo como bioinertes, bioativas e bioreabsorvíveis. As cerâmicas bioinertes não apresentam modificações em suas propriedades físicas e mecânicas após implantadas. Já as cerâmicas consideradas bioativas induzem a regeneração do tecido onde são implantadas. As cerâmicas chamadas de bioreabsorvíveis sofrem um processo de degradação até serem, eventualmente, substituídas pelo tecido original (BONAN et al., 2014; KAWACHI et al., 2000; PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Todavia, apesar de as cerâmicas se apresentarem como resistentes à desgaste e compressão, são quebradiças e suscetíveis a fraturas, bem como sensíveis a rachaduras. Devido à tais fatores, as biocerâmicas apresentam pobre resistência mecânica (KAWACHI

et al., 2000; PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Dentre as biocerâmicas, a hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) se destaca por sua excelente biocompatibilidade, osteocondutividade e bioatividade, além de fazer parte da composição de ossos e dentes. A hidroxiapatita é um composto a base de fosfato de cálcio (PORSANI et al., 2018) como a hidroxiapatita (HA). Esta cerâmica é comumente escolhida como repositor ósseo por não apresentar toxicidade nem respostas inflamatórias do organismo (GUASTALDI; APARECIDA, 2010). Atualmente é utilizada na forma de blocos sólidos e porosos, grânulos e recobrimentos (BONAN et al., 2014; FOOK; APARECIDA; FOOK, 2010) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6$.

No entanto, a baixa resistência mecânica de cerâmicas como a hidroxiapatita acabam por limitar suas aplicações em regiões que suportem cargas maiores, tais como tíbia e fêmur. Uma das soluções para este problema é o reforço estrutural por uso agregado de materiais que contribuam para essa resistência, sendo comumente utilizados como reforço a zircônia, alumina, mulita, titânio e biovidro (BONAN et al., 2014; KAWACHI et al., 2000). Também há métodos de reforço, considerando a resistência *in vivo*, pela produção de corpos porosos (KAWACHI et al., 2000).

A porosidade de um material afeta diretamente sua biocompatibilidade, sendo importante para um melhor desenvolvimento do tecido afetado sobre o implante (KAWACHI et al., 2000). São considerados como corpos porosos materiais que possuam cavidades esféricas abertas e interconectadas (OCAMPO; SIERRA; OROZCO, 2014). Um dos principais métodos de formação de poros é a agregação de polímeros (ou uma segunda fase orgânica) ao material, que posteriormente são eliminados, formando os poros (SEPÚLVEDA et al., 1999).

Visto que polímeros derivados de petróleo, atualmente possuem alto custo e emitem, em sua produção, muitos poluentes além de possuírem um tempo longo de degradação, estuda-se então a substituição destes por biopolímeros, materiais caracterizados por serem derivados de fontes renováveis, como o milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, entre outros (BRITO et al., 2011; VALERO-VALDIVIESO; ORTEGÓN; USCATEGUI, 2013).

Os biopolímeros mais estudados são os derivados de amido (milho, batata, entre outros) devido a abundância de matéria prima e o relativo baixo custo. Para obter o polímero de amido é necessário formar o chamado amido termoplástico (TPS – Thermoplastic Starch), o que ocorre ao se destruir a estrutura semicristalina do amido ao aquecê-lo em temperaturas entre 90°C e 180°C, sob agitação e com presença de plastificantes. Ao ser submetido à forças de cisalhamento, adquire as características que o denominam como amido termoplástico (CORRADINI et al., 2005; SCHLEMMER; SALES; RESCK, 2010).

Ainda, outro método utilizado para agregar resistência às biocerâmicas, principalmente à hidroxiapatita, visto que ela é derivada de ossos, é a produção de uma porcelana chamada de *bone china*. Tal porcelana apresenta alta resistência e grande alvura, sendo caracterizada por conter proporções de cinzas de ossos calcinados, fundentes

(minerais do grupo do feldspatos) e caulim (GOUVÊA; HIRAKATA; KAHN, 2010; KARA; STEVENS, 2002).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção do biopolímero

A produção do biopolímero ocorreu a partir da solução, em água destilada, de amido de milho comercial, plastificante do tipo glicerol ($C_3H_5(OH)_3$ – BIOTEC) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 – concentração de 35% – BIOTEC). Tal solução foi aquecida por meio de chapa de indução e permaneceu sob constante agitação (agitador mecânico – FISATOM 715) até uma temperatura de aproximadamente 90°C onde foi observada a mudança de viscosidade do material.

Posteriormente as amostras produzidas foram secas em estufa a 110°C em períodos que variaram entre 3h e 24h, a fim de encontrar o melhor resultado. Em seguida, com tais amostras, realizou-se Análise Térmica (TG e DSC – TA Instruments - modelo SDT-Q600).

2.2 Obtenção da Hidroxiapatita

A hidroxiapatita foi obtida de forma não sintética, por meio de limpeza, calcinação e cominuição de ossos bovinos. Após serem coletados, os ossos foram limpos em autoclave, 1 atm por 20 min, e secos em estufa durante 12h a 100°C. Posteriormente os ossos foram calcinados em forno do tipo mufla, a 900°C durante 4h. O pó obtido após cominuição passou por peneiras de diferentes aberturas, sendo, em seguida, seco em estufa e desaglomerado com o auxílio de pistilo e almofariz.

2.3 Obtenção do Compósito de Hidroxiapatita e Biopolímero

De forma a garantir uma melhor incorporação, a hidroxiapatita foi adicionada à solução no momento da produção do biopolímero, utilizando amido de milho. Foram produzidas amostras com diferentes concentrações de hidroxiapatita, a fim de obter um compósito com maior resistência mecânica a verde, isto é, sem tratamento térmico. Posteriormente, com o objetivo de agregar resistência e possibilitar um controle de porosidade, a esse compósito foram adicionados feldspato potássico e caulim na proporção 2:1:1 em massa.

As amostras produzidas foram moldadas e posteriormente calcinadas e sinterizadas em forno do tipo mufla, com taxa de aquecimento de 5°C/min até o patamar de 600°C, e em seguida utilizou-se taxa de 3°C/min até o patamar de 1300°C, que permaneceu por 6h nesta temperatura, para que o compósito adquirisse a resistência característica. O material obtido foi analisado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de raios X (DRX).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Referente ao biopolímero obtido, percebeu-se a boa homogeneidade e fácil moldagem das amostras. A partir da análise térmica, obteve-se as curvas de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) representadas na Figura 1. A curva de TG refere-se a mudança de massa com relação ao aumento da temperatura, identificada na Figura 1 como uma linha sólida. Já a curva de DSC refere-se à variação de energia nas amostras (fluxo de calor), identificada pela linha traçada na Figura 1. Foram analisadas três amostras com diferentes tempos de secagem em estufa.

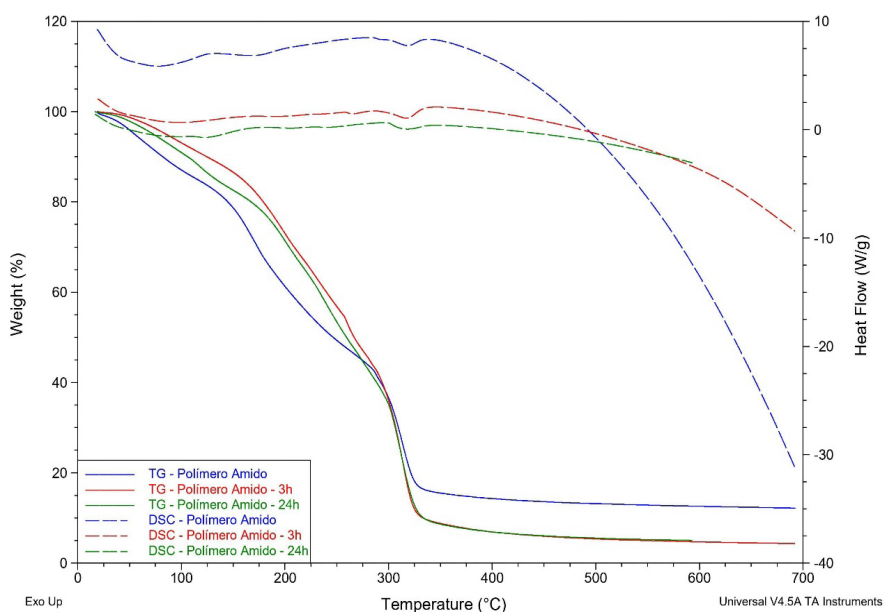


Figura 1 – Comportamento térmico, TG (linhas sólidas) e DSC (linhas tracejadas), para o polímero de amido em diferentes tempos de secagem.

É possível verificar, a partir da curva de TG, que a perda de material ocorre em três etapas, para as três amostras analisadas. A primeira etapa se dá próximo a 100°C, devido à evaporação de água, sendo acompanhada de um pico endotérmico do DSC. A segunda etapa de perda de massa ocorre próximo aos 160°C, acompanhada novamente de pico endotérmico do DSC, o que se deve possivelmente a quebra da cadeia carbônica do polímero, assim como descrito por Schlemmer, Sales e Resck (2010). A terceira e última etapa inicia-se próximo dos 300°C, acompanhada de pico endotérmico de DSC, ocorrendo devido a queima do carbono presente no amido.

Com a produção do compósito foi notável que o biopolímero facilitou a moldagem dos corpos de prova. Dessa forma, este material apresentou vantagens, também, pelo

baixo custo devido às fontes renováveis e por ser matéria prima abundante no Brasil.

As amostras produzidas após calcinação demonstraram-se de elevada resistência, característica importante para que um material possa se tornar repositor ósseo, adquirindo, também, coloração branca característica. O corpo de prova não sofreu deformações significativas em seu formato após sinterização. No entanto, o material sofreu retração, diminuindo as suas dimensões, característico de materiais cerâmicos. Este fato decorre da eliminação de água e matéria orgânica presentes no corpo de prova e da densificação do material devido à sinterização (JUNG et al., 2012).

O material sinterizado foi avaliado também por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), representada nas Figuras 2 e 3, nas quais são possíveis analisar a morfologia da amostra, em diferentes ampliações.

Na Figura 2, é possível observar o formato e tamanho das cavidades formadas pela ausência de água e matéria orgânica. Os poros de menor tamanho possuem cerca de 23,1 μm de diâmetro, enquanto os maiores possuem diâmetro em torno de 157,5 μm .

Na Figura 3, verifica-se a boa sinterização do material. As estruturas do tipo fibra são, provavelmente, devido ao polímero natural do amido, possuindo largura de aproximadamente 1,56 μm .

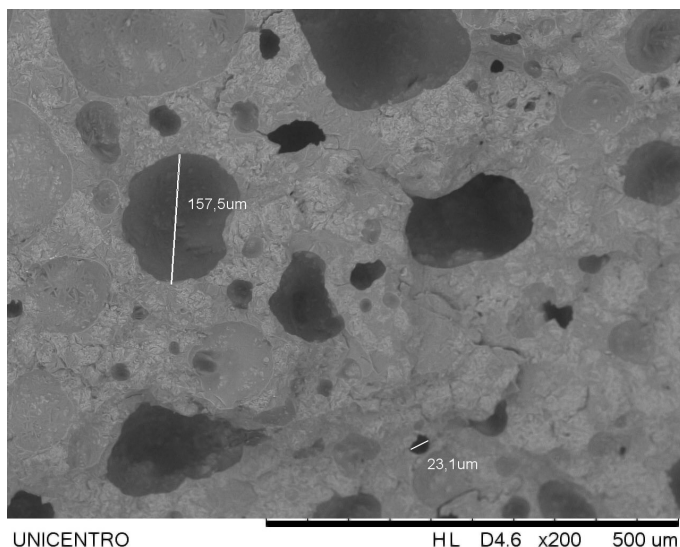


Figura 2 – Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras de compósitos sinterizados. No detalhe é possível ver o tamanho e morfologia dos poros.

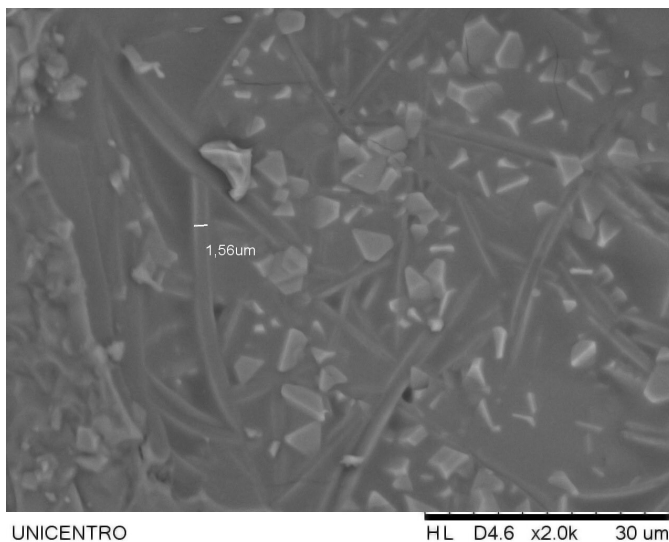


Figura 3 – Microscopia Eletrônica de Varredura mostrando a boa sinterização do compósito obtido.

Para avaliar as fases cristalinas formadas após sinterização do compósito, realizou-se análise por Difração de raios X (DRX), representada na Figura 4.

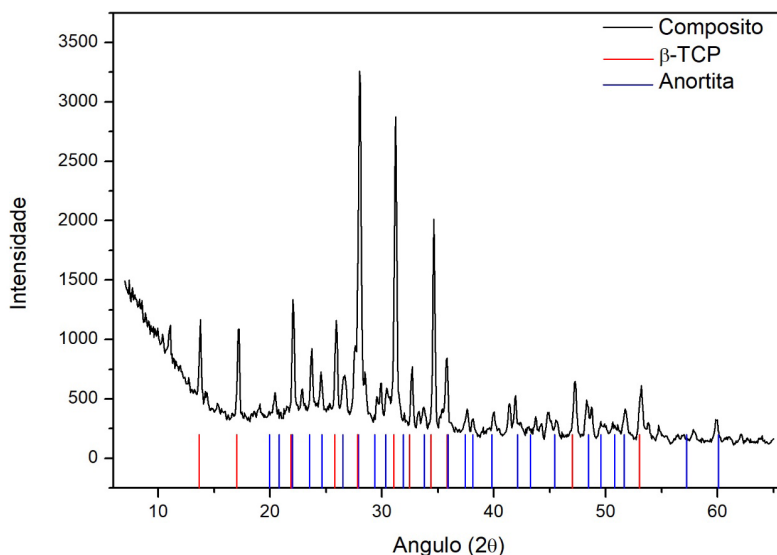


Figura 4 – Difração de raios X da amostra do compósito obtido indicando as fases cristalinas principais como beta-fosfato tricálcico, JCPDS # 09-0169 e Anortita JCPDS # 41-1486 de

Os resultado mostraram que as fases principais formadas no compósitos são Beta-Fosfato Tricálcico (β -TCP) e Anortita, como os dados de difração apresentados por Ermrich

e Peters (2006) e de acordo com os resultados obtidos por Kara e Stevens (2002). Dessa forma, o material cerâmico final, possui fosfato de cálcio em sua composição, que pode favorecer a biocompatibilidade desse material no corpo humano.

4 | CONCLUSÕES

A utilização do polímero de amido de milho demonstrou ser eficaz para a moldagem e formação de poros nas amostras. Com a sinterização, as amostras com reforço estrutural (incorporação de caulim e feldspato) apresentaram boa resistência mecânica para manipulação, demonstrando que foi possível obter um material cerâmico denso.

As análises por MEV mostraram a presença de poros de diferentes tamanhos bem como boa sinterização do material, possibilitando assim, o aprimoramento futuro da técnica para a aplicação na produção de diferentes tipos de próteses.

Dessa forma, é possível obter uma biocerâmica de baixo custo, considerando que o caulim e o feldspato possuem grande quantidade no país, e a hidroxiapatita e o amido de milho são matérias-primas abundantes, além de serem fontes renováveis.

REFERÊNCIAS

BONAN, R. F. et al. **Métodos de reforço microestrutural da hidroxiapatita**. Cerâmica, v. 60, n. 355, p.402-410, jul. 2014.

BRITO, G. F. et al. **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 6, n. 2, p. 127 – 139, set 2011.

CORRADINI, E. et al. **Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados de milho com diferentes teores de amilose**. Polímeros, v. 15, n. 4, p. 268-273, nov. 2005.

ERMIRICH, M.; PETERS, F. **X-ray powder diffraction data of synthetic β -Tricalcium Phosphate**. Zeitschrift fur Kristallographie Supplement, v. 2, n. 23, p. 523-528, 2006.

FOOK, A. C. B. M.; APARECIDA, A. H.; FOOK, M. V. L. **Desenvolvimento de biocerâmicas porosas de hidroxiapatita para utilização como scaffolds para regeneração óssea**. Revista Matéria, v. 15, n. 3, p. 392-399, 2010.

GOUVÊA, D.; HIRAKATA, S.; KAHN, H. **Efeito da modificação da composição química na sinterização e microestrutura de porcelanas de ossos bovinos**. Cerâmica, v. 56, n. 340, p. 392-398, dez. 2010.

GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. **Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos**. Química Nova, v. 33, b.6, p. 1352-1358, jan. 2010.

JUNG, M. et al. **Comparativo entre diferentes métodos de determinação da retração linear de placas cerâmicas**. Revista Técnico Científica do IFSC, v. 3, n. 1, p. 242-251, 2012.

KARA, A.; SETVENS, R. **Characterisation of biscuit fired bone china body microstructure. Part I: XRD and SEM of crystalline phases.** Journal of the European Ceramic Society, v. 22, n. 5, p. 731-736, 2002.

KAWACHI, E. Y. et al. **Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar.** Química Nova, v. 23, n. 4, p. 518-522, ago. 2000.

L., G.; R., G. **Vista de Sistemas biomaterial-droga para la Liberación controlada de antibióticos.** Biomédica, p. 30-38, 1994.

MORAES, L. F. S. et al. **Gastos com o tratamento de osteoporose em idosos do Brasil (2008 – 2010): Análise dos fatores associados.** Revista Brasileira de Epidemiologia, v. 17, n.3, p. 719-734, 2014.

OCAMPO, J. G.; SIERRA, D. M. E.; PRPZCP, C. P. O. **Métodos de fabricación de cuerpos porosos de hidroxiapatita, revisión del estado del arte.** Revista ION, v. 27, n. 2, p. 55-70, 2014.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. **Biomateriais: Tipos, aplicações e mercado.** Química Nova, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.

PORSANI, N; K; et al. **Avaliação reológica da hidroxiapatita.** Cerâmica, v. 64, n. 371, p. 325-330, 2018.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESC, I. S. **Preparação, caracterização e degradação de blendas OS/TPS usando glicerol e óleo de buritica como plastificantes.** Polímeros, v. 20, n. 1, p.6-13, 2010.

SEPÚLVEDA, P. et al. **Hidroxiapatita porosa produzida através do gelcasting de espumas visando aplicações biomédicas.** Cerâmica, v. 45, n. 296, p. 198-202, 1999.

VALERO-VALDIVIESO, M. F.; ORTEGÓN, Y.; USCATEGUI, Y. **Biopolímeros: Avances y Perspectivas.** DYNA (Colombia), b. 80, n. 181, p. 171-180, 2013.

YAZBEK, M. A.; MARQUES NETO, J. F. **Osteoporosis and other metabolic bone diseases in older people.** Einstein, v. 6, n. 1, p. S74-S78, 2008.

SOBRE OS ORGANIZADORES

HENRIQUE AJUZ HOLZMANN - Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Graduação em Tecnologia em Fabricação Mecânica e Engenharia Mecânica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Mestre em Engenharia de Produção pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Doutorando em Engenharia e Ciência do Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Trabalha com os temas: Revestimentos resistentes a corrosão, Soldagem e Caracterização de revestimentos soldados.

JOÃO DALLAMUTA - Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Graduação em Engenharia de Telecomunicações pela UFPR. MBA em Gestão pela FAE Business School, Mestre em engenharia elétrica pela UEL. Doutorando em Engenharia Espacial pelo INPE.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Aço HP 41, 43, 44, 46, 47, 48, 51

B

Biomateriais 66, 67, 78, 79, 81, 82, 88, 89

C

Carburização 41, 43, 44, 46, 47, 51

Corrosão 53, 55, 62, 63, 64, 67, 68, 90

D

Domínios magnéticos 41, 42, 43, 46, 47, 48, 49, 50

E

Eficiência de corrente 53, 55, 56, 57, 58, 64

Eletrogalvanização 53, 54, 55

Escória 18, 19, 20, 23, 24, 26, 28, 29, 30, 32, 33, 37, 38, 39, 40

F

Fadiga 66, 67, 69, 70, 71, 75, 76, 77, 79

H

Hidroxiapatita 81, 83, 84, 88, 89

L

Ligas de titânio 66, 68, 72, 73, 74

M

Microscopia Kerr 41

N

Nanoindentação 18, 19, 20, 22, 23

P

PBAT 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9

Polímero natural 81, 86

PP 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 52

Propriedades mecânicas 10, 11, 12, 16, 18, 19, 38, 54, 66, 68, 71

R

Reciclagem 10, 11, 17, 26, 28, 39

Resíduos 11, 13, 16, 26, 28, 29, 39

Resistência 10, 11, 12, 14, 15, 16, 19, 23, 53, 55, 57, 63, 64, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 77, 81, 82, 83, 84, 86, 88

Revestimento metálico 53, 54

T

Tratamento alcalino 66, 69, 70, 71, 73, 74, 75, 76, 77

U

Ultramicrodureza 18, 21, 23

V

Vidro 18, 20, 21, 23, 24, 26, 30, 31, 32, 33, 34, 35

Vitrocerâmico 26, 29, 32, 34, 35, 36, 37

Z

Zinco 27, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 61, 62, 63, 64, 65

COLEÇÃO **DESAFIOS** DAS **ENGENHARIAS:**

ENGENHARIA DE MATERIAIS E METALÚRGICA



www.atenaeditora.com.br



contato@atenaeditora.com.br



[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)



facebook.com/atenaeditora.com.br

Atena
Editora

Ano 2021

COLEÇÃO **DESAFIOS** DAS **ENGENHARIAS:**

ENGENHARIA DE MATERIAIS E METALÚRGICA



www.atenaeditora.com.br



contato@atenaeditora.com.br



[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)



[facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br)

Atena
Editora

Ano 2021