

GILBERTO JOÃO PAVANI
(ORGANIZADOR)

Collection:

APPLIED MATERIALS ENGINEERING

Atena
Editora
Ano 2022

GILBERTO JOÃO PAVANI
(ORGANIZADOR)

Collection:

APPLIED MATERIALS ENGINEERING

Atena
Editora
Ano 2022



Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Camila Alves de Cremo

Daphynny Pamplona

Gabriel Motomu Teshima

Luiza Alves Batista

Natália Sandrini de Azevedo

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

2022 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2022 Os autores

Copyright da edição © 2022 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 Exatas e da Terra e Engenharias

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Profª Drª Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

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 Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense
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
Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
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 Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista



Diagramação: Camila Alves de Cremona
Correção: Bruno Oliveira
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizador: Gilberto João Pavani

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C697 Collection: applied materials engineering / Organizador
Gilberto João Pavani. – Ponta Grossa - PR: Atena,
2022.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-5983-861-5

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.615222801>

1. Materials engineering. I. Pavani, Gilberto João
(Organizador). II. 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 dos materiais é o ramo da engenharia que trata dos materiais como metais, cerâmicas, polímeros e compósitos, reunindo estudos científicos e aplicações práticas para a obtenção de novos materiais que são fundamentais para o desenvolvimento da sociedade, pois propiciam maior segurança e a qualidade de vida no uso cotidiano de veículos, máquinas e estruturas como edifícios, pontes e viadutos.

Porém, não basta criar um novo material, há necessidade de compreender suas propriedades como dureza, resistência ao calor e à corrosão que permitem sua aplicação em diversas áreas da indústria, bem como seu processo de produção.

A presente obra “Collection: Applied materials engineering” tem como objetivo a apresentação e a discussão de temas relevantes sobre a aplicação da engenharia de materiais em polímeros descartáveis, manufatura aditiva com aços de baixo carbono de baixa liga, caracterização de filmes de titânio, determinação de coeficientes de fricção em materiais médicos, desfosforação do ferro-gusa, inibidores de corrosão em materiais metálicos, inibidores poliméricos de hidratos de gás, microgeis de acrilamida e amido enxertado como doadores de óxido nítrico e a usinabilidade de ligas refratárias.

Portanto, esta obra apresenta grande potencial para contribuir com o entendimento dos temas apresentados, podendo servir como referência valiosa para novas pesquisas e estudos sobre as questões aqui discutidas.

Agradeço aos autores dos capítulos por suas valiosas contribuições e desejo aos leitores sucesso em seus futuros trabalhos de pesquisa sobre os temas apresentados nesta obra.

Gilberto João Pavani

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

AVALIAÇÃO DAS INFLUÊNCIAS DO TIPO DE TPE E DO TEOR DE COMPATIBILIZANTE NA PROCESSABILIDADE DE BLENDS DE PLA/TPES EM MISTURADOR DE CÂMARA INTERNA

Giordano Pierozan Bernardes
Nathália da Rosa Luiz
Ruth Marlene Campomanes Santana
Maria Madalena de Camargo Forte

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6152228011>

CAPÍTULO 2..... 14

EVALUATION OF HIGH STRENGTH LOW ALLOY CARBON STEEL PRODUCED WITH WIRE ARC ADDITIVE MANUFACTURING TECHNOLOGY AND ITS POSSIBLE APPLICATION IN THE OIL AND GAS SECTOR

Alexis Van Wesemael
Luciana Iglésias Lourenço Lima
Ronaldo de Faria Antunes
Bertrand Maillon
Xavier Gostiaux
Laurent Faivre

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6152228012>

CAPÍTULO 3..... 27

CARACTERIZAÇÃO FOTOCRÔMICA E FOTOCATALÍTICA DE FILMES DE TiO₂ OU DE TiO₂ MISTURADOS A DOIS DIFERENTES PRECURSORES DE TUNGSTÊNIO

Luana Góes Soares da Silva
Annelise Kopp Alves

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6152228013>

CAPÍTULO 4..... 45

DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE FRICCIÓN EN MEDIAS MEDICAS DE COMPRESIÓN

Elvira Cruz Osorio
Mónica Cristina Cortés Martínez
Martínez Estela Flores Gómez
José Alberto Cortés Martínez
Laura Patricia Sandoval Florín
Claudia Hernández Hernández
Rocío Garrido Adame
Teresa Ramírez Rodríguez

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6152228014>

CAPÍTULO 5..... 54

ESTUDO DA INFLUENCIA DA MASSA DE ESCÓRIA E DO BANHO NA DESFOSFORAÇÃO

DE FERRO GUSA ATRAVÉS DE TERMODINMICA COMPUTACIONAL

Anna Paula Littig Berger
Daniela Bahiense de Oliveira
Cynara Christ Klippel
Camila Santos Scopel
Felipe Faridn Grillo
José Roberto de Oliveira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6152228015>

CAPÍTULO 6..... 67

INIBIDORES DE CORROSÃO DA LINHA VERDE: UMA REVISÃO DA LITERATURA

Daniel Víctor Carlos de Noronha
Jardel Dantas da Cunha
Andréa Francisca Fernandes Barbosa
Antônio Robson Gurgel
Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6152228016>

CAPÍTULO 7..... 85

METODOLOGIA DE TRIAGEM RÁPIDA PARA AVALIAÇÃO DE POTENCIAIS INIBIDORES POLIMÉRICOS DE HIDRATOS DE GÁS

Kelly Cristine da Silveira
Elizabeth Fernandes Lucas
Colin D. Wood

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6152228017>

CAPÍTULO 8..... 94

MICROGEIS DE ACRILAMIDA E AMIDO ENXERTADO COM DOADORE DE NO

Regiane da Silva Gonzalez
Lucas Toshitaka Yatsugafu Longo
Mylene Ardenghi de Lima
Amanda Ardenghi dos Santos
Giovanna Conrado Quadros
Thais Oliveira da Silva
Thais Tiemi Tomiyama
Lucas Umberto Desante Lopes
Ana Paula Peron
Aldo Eloizo Job

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6152228018>

CAPÍTULO 9..... 105

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS PARA A BAIXA USINABILIDADE DO INCONEL 718 COM FOCO NO PROCESSO DE FRESAMENTO

Luís Fillipe Lopes Torres
Gabriel de Paiva Silva
Geovanna Diniz Mendonça
Déborah de Oliveira

SOBRE O ORGANIZADOR.....	116
ÍNDICE REMISSIVO.....	117

AVALIAÇÃO DAS INFLUÊNCIAS DO TIPO DE TPE E DO TEOR DE COMPATIBILIZANTE NA PROCESSABILIDADE DE BLENDA DE PLA/TPE EM MISTURADOR DE CÂMARA INTERNA

Data de aceite: 10/01/2022

Data de submissão: 14/10/2021

Giordano Pierozan Bernardes

Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas (CECE) - Campus Foz do Iguaçu
Foz do Iguaçu – Paraná
<http://lattes.cnpq.br/9100356128690886>

Nathália da Rosa Luiz

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) – Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL)
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/6895465680293098>

Ruth Marlene Campomanes Santana

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) – Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL)
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/0920196032137472>

Maria Madalena de Camargo Forte

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) – Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL)
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/5920715598402579>

RESUMO: Poli (ácido láctico) (PLA) é um dos mais relevantes e estudados polímeros biodegradáveis em vista de seu elevado módulo elástico, biocompatibilidade e obtenção de fontes renováveis. Entretanto, suas baixas absorção de impacto e deformação na ruptura limitam seu emprego em várias aplicações onde normalmente polímeros *commodities* são usados. Uma das alternativas para balancear módulo-absorção de custo e reduzir o custo do PLA é através da mistura com elastômeros termoplásticos (TPEs), formando blendas poliméricas, as quais muitas vezes são aditivadas com agentes compatibilizantes (AgC) para melhorar a interação entre as fases. A etapa de processamento é um dos pontos críticos na produção de uma blenda, afetando a formação da fase dispersa, seu tamanho e sua distribuição na matriz. Nesta pesquisa foram averiguadas as influências do tipo TPE e da presença de AgC na processabilidade de blendas de PLA/políuretano termoplástico (TPU) e PLA/elastômero de etileno (EE) sem e com o compatibilizante terpolímero etileno-acrilato de butila-metacrilato de glicidila (EBG). As blendas PLA/TPEs foram preparadas nas proporções mássicas de 10 e 30% em misturador de câmara interna, sendo as blendas PLA/TPEs (70/30) aditivadas com 5%EBG, e a blenda PLA/TPU (70/30) aditivada com os teores com 2,5 e 7,5%EBG. Resultados mostraram que a presença de TPU elevou o torque (e, conseqüentemente, a viscosidade) do PLA em todos os teores avaliados, enquanto EE reduziu o torque, indicando possível plastificação do PLA. A adição de EBG aumentou o torque e a viscosidade das blendas PLA/TPE, sobretudo

nas blendas PLA/TPU, devido a uma mais intensa interação intermolecular. O torque estabilizado das blendas PLA/TPU foi praticamente o mesmo para teores de até 5%EBG, enquanto 7,5%EBG aumentou este parâmetro, o que sugeriu uma interação intermolecular mais intensa entre as cadeias de PLA-TPU e uma possível melhor dispersão dos componentes desta blenda para esta formulação.

PALAVRAS-CHAVE: PLA, TPE, compatibilizante, misturador de câmara interna.

EVALUATION OF TPE TYPE AND COMPATIBILIZER AGENT CONTENT INFLUENCES ON PLA/TPES BLENDS PROCESSABILITY IN INNER CHAMBER MIXER

ABSTRACT: Poly (lactic acid) (PLA) is one of the most relevant and studied biodegradable polymers in reason of its high elastic modulus, biocompatibility, and is obtained from renewable resources. However, PLA's low impact absorption and elongation at break hinder its use in application normally commodities polymers are employed. One alternative to balance modulus-impact absorption and to decrease PLA cost is to blend it with thermoplastic elastomers (TPEs), forming polymer blends, which usually require the use of compatibilizer agents (AgCs) to increase phase interaction. The processing step is one of the critical points during blend preparation, affecting the dispersive phase formation, size, and distribution over the matrix. In this research, PLA/thermoplastic polyurethane (TPU) and PLA/ethylene elastomer (EE) blends with and without ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate (EBG) terpolymer compatibilizer agent were prepared and evaluated regarding the influence of TPE type and AgC presence on PLA/TPE blends processability. PLA/TPEs blends were prepared in 10% and 30%-weight proportions in an internal mixer chamber, in which PLA/TPEs 70/30 blends were mixed with 5%EBG, which PLA/TPU 70/30 blends were also mixed with 2.5 and 7.5%EBG. TPU presence increased PLA torque (and, consequently, viscosity) for all TPU content evaluated, while EE reduced PLA torque, indicating a probable plasticization of PLA. EBG incorporation rose PLA/TPE blends' torque and viscosity, especially for PLA/TPU, which was attributed to a stronger intermolecular interaction. PLA/TPU blends' steady torque was practically the same for EBG content up to 5% w/w, while 7.5%EBG increased this parameter, suggesting a more intense intermolecular interaction between PLA-TPU chains and a possible better polymer blend component dispersion for this formulation.

KEYWORDS: PLA, TPE, compatibilizer, inner chamber mixer.

1 | INTRODUÇÃO

O poli (ácido láctico) (PLA) é um dos mais importantes polímeros biodegradáveis estudados (Farah *et al.*, 2016), em vista de sua obtenção a partir de fontes naturais (Jamshidian *et al.*, 2010), elevada rigidez (deformação na ruptura é inferior a 10%) (Sangeetha *et al.*, 2018), biodegradabilidade (Kfoury *et al.*, 2013) e considerável fragilidade devido à sua temperatura de transição vítrea (T_g) estar acima da temperatura ambiente (55-56°C) (Krishnan *et al.*, 2016). Comumente o PLA é tenacificado através de blendas poliméricas (Shi *et al.*, 2017) para reduzir seu elevado custo e melhorar o balanço rigidez-absorção de impacto, sendo os principais representantes elastômeros (Detyothin *et al.*,

2013) e polímeros biodegradáveis flexíveis (Li *et al.*, 2014). Dentre as diversas opções, destacam-se elastômeros poliolefinicos (Feng *et al.*, 2013) copolímeros etileno-éster (Zhang *et al.*, 2016), poliuretano termoplástico (Liu *et al.*, 2016), poli(*e*-caprolactona) (PCL) (Navarro-Baena *et al.*, 2016), poli (succinato de butileno) (PBS) (Luzi *et al.*, 2016) e poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) (Arruda *et al.*, 2015).

A formação de uma blenda polimérica e de suas fases é afetada pelas características de seus componentes, como fração volumétrica, tensão interfacial, módulo e viscosidade, bem como por aspectos ligados ao processamento, como a taxa de cisalhamento empregada (Steinmann, Gronski, Friedrich, 2001). Dentre estes, para blendas imiscíveis, a tensão interfacial exerce grande influência na formação da morfologia da blenda (Wang *et al.*, 2006). Mahumuda *et al.* (2019) avaliaram as transições térmicas de blendas PLA/TPU, observando que o aumento do teor de TPU de 0 para 50% na matriz de PLA resultou em blendas em que TPU formou fases separadas e arredondadas na matriz de PLA, as quais cresceram em tamanho com o aumento do %TPU. Zhao, Huang e Zhang (2015) avaliaram o comportamento mecânico e a morfologia de blendas PLA/TPU 80/20 compatibilizadas com 4,4-diisocianato de difenilmetano (MDI), notando que a adição de 0,8%MDI aumentou a deformação na ruptura da blenda de cerca de 139,8 para próximo de 392,4%, com as partículas de TPU mais bem aderidas à matriz de PLA segundo as micrografias de fratura.

Em termos de miscibilidade, blendas poliméricas são classificadas em imiscíveis, parcialmente miscíveis e totalmente miscíveis e esta classificação também é refletida na morfologia e na T_g da blenda. De acordo com Zeng, Li e Du (2015), blendas completamente miscíveis apresenta morfologia homogênea e apenas uma T_g (situada entre as T_gs dos componentes). Uma blenda parcialmente miscível apresenta separação de fases, em que cada uma das fases apresenta uma pequena porção da outra dissolvida em seu domínio e 2 T_gs (referentes a cada componente). Uma blenda totalmente imiscível possui morfologia com partículas de tamanho não-uniforme e pobre adesão das fases, com a T_g dos componentes sendo praticamente invariante com a proporção entre estes. Muitas blendas, devido à baixa afinidade química entre seus componentes, são modificadas pela agente compatibilizante (AgC), adição de baixos teores de um 3° polímero, tratamento de interface ou dos componentes por radiação ou mistura reativa (Uthaipan *et al.*, 2017), cuja finalidade é aumento da adesão interfacial e conseqüente melhora da interação entre as fases. Jiang *et al.* (Jiang *et al.*, 2014) avaliaram a compatibilização de blendas PLA/poli (tereftalato de etileno glicol) (PETG) 80/20 por PLA *graftizado* com anidrido maleico (PLA-g-AM), observando que presença de PLA-g-AM refinou as partículas de PETG na matriz de PLA e aumentou a deformação na ruptura da blenda PLA/PETG 80/20 de 8,2 para 28,7% após a adição de 3%PLA-g-AM.

Blendas poliméricas podem muitas vezes ser preparadas por extrusão, injeção ou por *casting* (dissolução dos componentes por um solvente ou mistura de solventes em comum). Alternativamente, o uso de misturadores de câmara interna é uma opção de baixo custo e

de rápida operação, demandando pouca quantidade de amostra por batelada (Canedo *et al.*, 2014). Neste processo, podem-se extrair informações relacionadas ao comportamento reológico e da processabilidade da amostra através da mudança da temperatura de massa, torque e energia mecânica específica (EME) em função do tempo. Estes parâmetros podem ser relacionados, inclusive, a informações de viscosidade, taxa e tensão de cisalhamento e interações intermoleculares entre os componentes da blenda.

Em trabalho anterior (Bernardes *et al.*, 2019) procurou-se analisar como a EME (total de energia transferida dos rotores para mistura da blenda, em uma certa temperatura) se relacionava com a viscosidade e as propriedades de interface de blendas PLA/elastômero termoplástico (TPE). Na pesquisa, foram caracterizadas blendas PLA/TPU e PLA/elastômero de etileno (EE) sem e com compatibilizante terpolímero etileno-acrilato de butila-metacrilato de glicidila (EBG). As blendas com TPU, independentemente de EBG, tiveram maior viscosidade e EME e mais baixa tensão interfacial em comparação com as blendas de PLA/EE. Como sequência a esta investigação, o presente trabalho tratará sobre como o teor/tipo de TPE, bem como o teor de EBG afeta a processabilidade do PLA em câmara de mistura interna e como os dados de processabilidade podem ser relacionados a viscosidade e propriedades de interface de blendas PLA/TPEs sem e com EBG.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os polímeros utilizados nesta pesquisa, bem como dados de suas propriedades físicas, reológicas, térmicas, estão listados na Tabela 1.

Polímero	Densidade (g/cm ³)	IF (g/10 min)	T _g (°C)	T _m (°C)	Empresa
Poli (ácido láctico) (PLA)	1,24	35*	60	170	NatureWorks
Poliuretano termoplástico base éster aromático (TPU)	1,20	2*	-37	162	Huntsmann
Elastômero de etileno (EE)	0,87	23**	-45	43	DuPont
Terpolímero etileno-acrilato de butila-metacrilato de glicidila (EBG)	0,94	12*	-45	74	DuPont

*Condição: 190°C/2,16 kg // **Condição: 280°C/2,16 kg.

Tabela 1. Informações técnicas das propriedades físicas, reológicas e térmicas de PLA, TPEs e EBG

2.2 Preparação das blendas PLA/TPE em misturador interno

PLA, EBG e TPU foram aquecidos a 50°C durante 24h para remoção de umidade,

enquanto EE foi aquecido a 30°C pelo mesmo intervalo de tempo. Os componentes das blendas PLA/TPE foram pesados em balança analítica e misturados por agitação mecânica em um recipiente antes de serem adicionados ao misturador de câmara interna. Todas as formulações possuíram massa igual a 60 g. A preparação das blendas foi feita em um misturador de câmara interna Haake (modelo Haake Rheodrive 7 Rheomix OS; volume da câmara interna: 60 cm³) a 190°C por 8 min, com velocidade de rotação dos rotores a 60 rpm. As formulações das blendas PLA/TPE se encontram na Tabela 2:

Nomenclatura da amostra	PLA/TPU/EBG (%)	PLA/EE/EBG (%)
PLA	100/0/0	100/0/0
PLA1T	90/10/0	-
PLA3T	70/30/0	-
PLA3T-2C	67,5/30/2,5	-
PLA3T-5C	65/30/5	-
PLA3T-7C	62,5/30/7,5	-
PLA1E	-	90/10/0
PLA3E	-	70/30/0
PLA3E-5C	-	65/30/5

Tabela 2. Nomenclatura e composição mássica das amostras estudadas

2.3 Processabilidade de PLA e blendas PLA/TPEs

A avaliação da processabilidade do PLA e blendas PLA/TPEs foi feita através das determinações dos torques máximo ($M_{m\grave{a}x}$) e estabilizado (M_{est}) (estimado pela média aritmética entre os valores de torque medidos entre 4 e 8 min) das curvas torque x tempo de mistura.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

No artigo anterior (Bernardes *et al.*, 2019), discutiu-se que a estrutura química dos meros de PLA e de TPU, as quais apresentam grupamentos polares (éster, no caso do PLA, e isocianato e polioliol, no caso do TPU) resultariam em uma mais intensa interação intermolecular, o que favoreceria uma tendência à aproximação das macromoléculas destes polímeros. Em contrapartida, a comparação entre os meros de PLA e EE (este contendo uma cadeia principal do tipo hidrocarbônica) sugeriu que estes 2 polímeros não apresentariam interações intermolecular intensas, e, conseqüentemente, suas macromoléculas se aproximariam menos. A adição de EBG, por ser um terpolímero que apresenta estrutura apolar (cadeias etilênicas) e polar (estruturas de acrilato e metacrilato), aumentaria a interação entre as macromoléculas de PLA-TPE, independentemente da

natureza química do TPE estudado. Estas hipóteses foram confirmadas pelos resultados de tensão interfacial (a 25°C e a 190°C), viscosidade (a 190°C) e Energia Mecânica Específica (EME) (a 190°C) das blendas PLA/TPE sem e com EBG. PLA/TPU tiveram menor tensão interfacial (portanto maior interação entre suas cadeias) e mais alta viscosidade e EME, especialmente com o uso de EBG. Em contrapartida, o emprego de EBG na blenda PLA/EE gerou pequena redução na tensão interfacial desta blenda e menor aumento na EME, indicando que a interação intermolecular não aumentou consideravelmente.

As curvas de torque em função do tempo de mistura para as blendas PLA/TPU e PLA/EE são mostradas na Figura 1, enquanto a Tabela 3 apresenta os resultados de torque máximo ($M_{m\acute{a}x}$) e torque estabilizado (M_{est}) de PLA e blendas PLA/TPE (sem e com EBG). As Figs. 1a e 1c apresentam a curva de torque em todo o período de mistura para as blendas PLA/TPU e PLA/EE, enquanto as Figs. 1b e 1d mostram o intervalo de tempo de mistura onde o torque apresentou pequena variação de seus valores (sendo considerado aproximadamente estável) para as mesmas blendas.

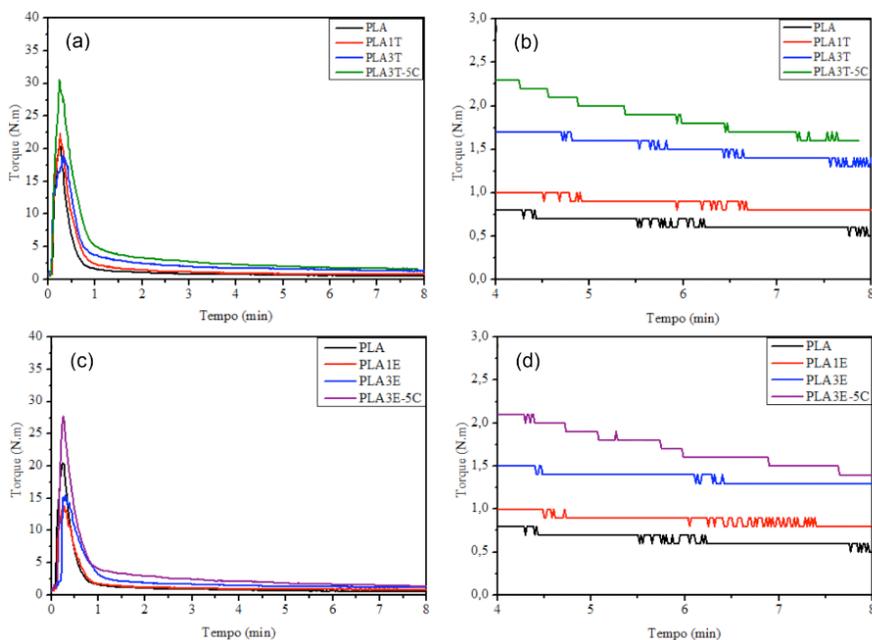


Figura 1: Curvas de torque vs. tempo e magnificadas na região de torque estável das blendas PLA/TPU (a,b) e PLA/EE (c,d).

Amostra	$M_{\text{máx}}$ (N.m)	M_{est} (N.m)
PLA	20,5	0,62
PLA1T	22,3	0,85
PLA3T	19,0	1,42
PLA3T-2C	31,8	1,72
PLA3T-5C	30,5	1,72
PLA3T-7C	29,8	2,00
PLA1E	13,9	0,85
PLA3E	15,5	1,35
PLA3E-5C	27,7	1,52

Tabela 3. Valores dos torques máximo e estabilizado do PLA e das blendas PLA/TPEs

A curva torque versus tempo de mistura é caracterizada por 2 regiões bastante distintas com base no torque máximo. Uma vez que o torque depende do esforço que os rotores precisariam fazer para misturar a amostra, pode-se associar esta grandeza de processamento à viscosidade da amostra, a qual também é uma medida da resistência ao fluxo. Na região entre $t = 0$ e $M = M_{\text{máx}}$, a amostra é gradualmente amolecida pelo calor enquanto sofre cisalhamento dos rotores, o que resulta na deformação elástica dos grânulos e na dissipação de energia devido à atrito e deformação plástica. Consequentemente, o torque cresce com o tempo, o que poderia também ser explicado pelos maiores valores de viscosidade, uma vez que o polímero ainda não se encontra no estado fundido. A 2ª porção da curva (após $M = M_{\text{máx}}$ e até o final do processamento) é caracterizado pelo material se encontrar completamente no estado fundido, escoando devido à deformação imposta pelo rotor e pela redução da viscosidade (Canedo e Alves, 2015). Observa-se, nesta região, que após um certo intervalo de tempo, o torque apresenta uma pequena variação com o tempo, sendo considerado, por aproximação, como estável.

TPU apresentou um índice de fluidez muito inferior ao do PLA (Tab. 1), indicando que este TPE apresente maior viscosidade do que o PLA. Uma vez que PLA-TPU apresentaram mais intensa interação intermolecular, seria também esperado que os valores de torque das blendas PLA-TPU até $M = M_{\text{máx}}$ fossem maiores do que o PLA puro. Entretanto, conforme as curvas de torque da Fig. 1a apontam, a adição de TPU teve pouca interferência no torque de mistura do PLA, corroborado pelos valores de $M_{\text{máx}}$ de PLA e blendas PLA/TPU e pela similaridade das curvas. Uma possível explicação para este resultado inesperado pode ser atribuída ao intervalo de fusão do PLA e TPU, uma vez que estes polímeros apresentam pico de fusão em 170 °C e 162 °C (respectivamente) e que ambos os polímeros apresentam baixa cristalinidade, o que resultaria em ambos serem fundidos em um intervalo de tempo próximo. Em contrapartida, a Fig. 1b indicou que o torque estabilidade (M_{est}) das blendas de PLA/TPU foi maior comparativamente ao PLA puro (especialmente a blenda contendo 30%TPU). Este resultado também vai ao encontro do observado nas curvas

de viscosidade x taxa de cisalhamento no trabalho anterior (Bernardes *et al.*, 2019), em que a adição de TPU aumentou gradativamente a viscosidade das blendas PLA/TPU em contraste ao PLA puro. O aumento do torque estabilizado em blendas com outros tipos de TPEs também foi identificado na pesquisa de Aróstegui e Nazábal (2003) sobre blendas poli (tereftalato de butileno) (PBT)/copolímero etileno-metacrilato de glicidila (EGMA), em que a blenda PBT/EGMA 80/20 apresentou torque estabilizado em 12 N.m em comparação à aproximadamente 2. N.m do PBT puro.

Apesar da mais baixa interação intermolecular entre PLA-EE (com base na tensão interfacial PLA-EE) (Bernardes *et al.*, 2019), a adição de EE resultou em menores valores de torque para as blendas PLA-EE no intervalo entre $t = 0$ e $M = M_{\max}$ (Fig. 1c), implicando que o EE possa ter tido um papel similar a um plastificante localizado entre as cadeias do PLA. Uma possível justificativa para este comportamento é atribuída aos diferentes estados físicos dos dois polímeros durante o processamento da blenda, uma vez que EE já se encontrava fundido ($T_{m,EE} \sim 43$ °C) enquanto o PLA se encontrava ainda no estado sólido. Desta forma, uma vez que EE apresentou menor viscosidade (por estar no estado amorfo fundido) comparado ao PLA (maior viscosidade por estar em transição de estado sólido para amorfo fundido), isto resultaria na blenda PLA/EE ter menores valores de torque comparado ao PLA. Em contrapartida, na região entre M_{\max} até o final do tempo de mistura, PLA e EE encontraram-se fundidos, favorecendo uma maior homogeneização dos polímeros, resultando em aumento de M_{est} das blendas PLA/EE comparado ao PLA puro. Este resultado pode ser explicado pelo fato do IF de EE ser menor do que o de PLA (Tab. 1), indicando que este TPE seja mais viscoso do que o PLA. Desta forma, no processamento da blenda, a incorporação de EE faz com que as cadeias do PLA sofram maior oposição ao escoamento comparado ao PLA puro. Um resultado similar foi também reportado por Bijarimi *et al.* (2017) em sua pesquisa sobre blendas de PLA/polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), em que 10%PEBDL reduziu o torque máximo de PLA de 44 para 35 N.m, enquanto o torque estabilizado da blenda PLA/PEBDL 90/10 foi maior do que o do PLA puro.

A presença de EBG nas blendas PLA/TPE 70/30 resultou em maiores valores de torque em todo o período de mistura, conforme apontado pelos valores de M_{\max} e M_{est} , indicando que este aditivo também aumentou a viscosidade destas blendas. EBG apresenta pico de fusão abaixo do PLA ($T_{m,EBG} \sim 73$ °C), implicando que as macromoléculas deste AgC tenham maior mobilidade durante o processamento das blendas PLA/TPE, favorecendo a interação entre as macromoléculas de PLA-EBG e EBG-TPE. Diferentemente da presença de EE, o uso de EBG não promoveu plastificação das blendas PLA/TPE, confirmado pelo aumento dos valores de torque de mistura em todo o intervalo de mistura. Uma justificativa para esta diferença pode ser atribuída aos mais baixos valores de tensão interfacial entre EBG-PLA e EBG-TPEs e maiores valores de Energia Mecânica Específica (EME) (Bernardes *et al.* 2019), os quais indicaram que EBG tenha promovido maior aproximação

das macromoléculas e diminuição a mobilidade destas durante o processamento das blendas. Agrawal *et al.* (2008) reportaram resultado similar ao avaliar a compatibilização de blendas poliamida 6 (PA6)/polietileno de alta densidade (PEAD) com terpolímero etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila (EMAGMA). Os autores observaram que o uso de 10%EMAGMA aumentou o torque para homogeneizar os componentes da blenda PA6/PEAD devido a uma possível reação química entre os grupos epóxi de EMAGMA com os grupos amina ou carboxila da PA6.

Independentemente do tipo de TPE utilizado e/ou da presença de 5%EBG, não houve aumento ou diminuição brusca do torque de mistura após o torque máximo no intervalo de 4-8 min (região onde o torque apresentou valores aproximadamente estabilizados). Estes resultados sugeriram que as blendas PLA/TPE (sem e com 5%EBG) não tenham sofrido degradação durante o processamento ou reações químicas entre seus componentes, resultados também relatados nas pesquisas de De Araújo *et al.* (2019) sobre blendas de PLA/copolímeros etileno-éster e Lima *et al.* (2016) sobre blendas de PLA/estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS).

Na Figura 2 são mostradas as curvas de torque em função do tempo de mistura de blendas PLA/TPU com diferentes teores de EBG (a) e a região de valores de torque estável (b).

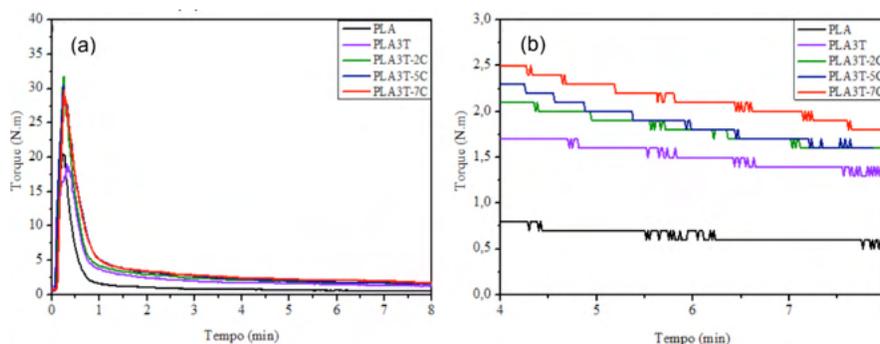


Figura 2: Curvas de torque vs. tempo (a) e magnificadas na região de torque estável das blendas PLA3T-C (b)

A presença de EBG, independentemente do teor usado, resultou em aumento dos valores de torque em todo o intervalo avaliado (Fig. 2a), corroborado pelos valores de torque máximo e estável (Tab. 3). A comparação entre os perfis das curvas PLA/TPU indicou que EBG tenha afetado o processo de transformação de estado físico destes polímeros, uma vez que os valores de torque foram maiores comparado à blenda PLA3T sem EBG. A pequena diferença entre os valores de $M_{m\acute{a}x}$ para todas as blendas PLA/TPU contendo EBG sugeriu que a presença deste aditivo teve maior influência na processabilidade do que o teor em si.

Avaliando o intervalo entre $M_{\text{máx}}$ e o período final de mistura (Fig. 2b), observou-se que as blendas PLA3T-2C e PLA3T-5C apresentaram valores de torque estabilizado muito similares (Tab. 3), o que poderia ser um indicativo de que teores até 5%EBG resultem em pequena mudança na viscosidade de blendas PLA/TPU 70/30 devido a um similar nível de interação intermolecular entre PLA-EBG-TPU. Em contrapartida, o uso de 7,5%EBG aumentou o torque estabilizado da blenda PLA/TPU 70/30, o que poderia ser explicado por uma mais forte interação intermolecular entre PLA-EBG-TPU, favorecendo a aproximação das cadeias de PLA e TPU e aumentando a viscosidade da blenda. Hou e Qu (2019) encontraram resultado similar ao avaliar a compatibilização de blendas PLA/PCL 90/10 com EMAGMA, em que o uso de 4 pcr EMAGMA aumentou o torque estabilizado da blenda PLA/PCL de 7,5 para 8,5 N.m, enquanto 10 pcr EMAGMA aumentou o torque estabilizado de 7,5 para aproximadamente 9,2 N.m.

Analisando o tempo de processamento das blendas PLA/TPU compatibilizadas com EBG, não foram observados novos picos de torque ou redução súbita de torque. Estes resultados sugeriram que o uso de EBG, dentro dos valores avaliados nesta pesquisa, possa não ter promovido reações químicas entre este compatibilizante e PLA e TPU, tampouco ter induzido degradação das blendas PLA/TPU.

4 | CONCLUSÃO

A processabilidade das blendas PLA/TPEs sem e com o agente compatibilizante EBG foi avaliada através da análise da curva torque em função do tempo de mistura. Observou-se que a combinação de fatores tipo e teor de TPE afetou o torque das blendas PLA/TPE, sendo esta combinação também influenciada pela presença de EBG.

O uso de EE, sobretudo em 10%EE, reduziu o torque da blenda PLA/EE, indicando que este TPE possa ter atuado como um plastificante localizado para as cadeias de PLA durante o início do processamento. O teor de TPU praticamente não influenciou o início do processamento das blendas PLA/TPU, mas resultou em maiores valores de torque estabilizando em comparação ao PLA puro.

O uso de EBG aumentou os valores de torque das blendas PLA/TPE em todo o tempo de processamento, o que foi atribuído a uma mais intensa interação intermolecular entre PLA-EBG-TPE. Teores de até 5%EBG praticamente não influenciaram os valores de torque das blendas PLA/TPU 70/30 compatibilizadas. O uso de 7,5%EBG aumentou o torque estabilizado da blenda PLA/TPU, sendo atribuído a uma mais forte interação intermolecular entre PLA-EBG-TPU e uma maior viscosidade da blenda.

A estabilidade das blendas PLA/TPE sem e com EBG também foi avaliada durante o processamento, não tendo sido identificados aumentos ou diminuições bruscos de torque, indicando que possivelmente não houve reações químicas entre PLA, EBG e TPEs e redução de massa molar dos componentes das blendas.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado concedida, Rede de Saneamento e Abastecimento de Água, Sistema Brasileiro de Tecnologia (RESAG-SIBRATEC) pelo auxílio financeiro, Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelos recursos obtidos na SIBRATEC - Projeto Redes de Prestação de Serviços Tecnológicos, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pela bolsa de iniciação científica, à DuPont pela doação de EE e EBG e à Prisma Montelur pela doação de TPU.

REFERÊNCIAS

Agrawal, P. *et al.* **Reometria de Torque, Propriedades Mecânicas e Morfologia de Blendas Compatibilizadas de PA6/PEAD.** *Polímeros*, v. 18, nº 2, p. 152-157, 2008. DOI: 10.1590/S0104-14282008000200013.

Aróstegui, Asier; Nazábal, Jon. **Supertoughness and Critical Interparticle Distance Dependence in Poly(butylene terephthalate) and Poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) Blends.** *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 41, p. 2236-2247, 2003. DOI: 10.1002/polb.10582.

Arruda, L.C. *et al.* **Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends.** *Polymer Testing*, v. 43, p. 27-37, 2015. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2015.02.005.

Bernardes, G.P. *et al.* **Rheological behavior and morphological and interfacial properties of PLA/TPE blends.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 136, nº 38, 47962, 2019. DOI: 10.1002/app.47962.

Bijarimi, M. *et al.* **Toughening effect of liquid natural rubber on the morphology and thermo-mechanical properties of the poly(lactic acid) ternary blend.** *Polymer Bulletin*, v. 74, nº 8, p. 3301-3317, 2017. DOI: 10.1007/s00289-016-1889-7.

Canedo, E.L. *et al.* **Engineering modeling of laboratory internal mixer.** 72th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC), Las Vegas, Nevada, EUA, 2014.

Canedo, Eduardo Luis; Alves, Tatianny Soares. **Minicurso: Processamento de Polímeros no Misturador Interno.** I Workshop Norte-Nordeste de CFD Aplicada À Engenharia e Ciências Correlatas. Campina Grande, Paraíba, Junho 2015.

De Araújo, J.P. *et al.* **Combined effect of copolymers and of the mixing sequence on the rheological properties and morphology of poly(lactic acid) matrix blends.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 237, p. 121818, 2019. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121818.

Detyothin, S. *et al.* **Reactive functionalization of poly(lactic acid), PLA: Effects of the reactive modifier, initiator and processing conditions on the final grafted maleic anhydride content and molecular weight of PLA.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, p. 2697-2708, 2013. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.10.001.

Farah, Shady; Anderson, Daniel G.; Langer, Robert. **Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - A comprehensive review.** *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 107, p. 367-392, 2016. DOI: 10.1016/j.addr.2016.06.012.

Feng, Y. *et al.* **High impact poly(lactic acid)/poly(ethylene octene) blends prepared by reactive blending.** *Polymer Engineering and Science*, v. 53, n° 2, p. 389-396, 2013. DOI: 10.1002/pen.23265.

Hou, Ao-Lin; Qu, Jin-Ping. **Super-Toughened Poly(lactic Acid) with Poly(ϵ -caprolactone) and Ethylene-Methyl Acrylate-Glycidyl Methacrylate by Reactive Melt Blending.** *Polymers*, v. 11, p. 771, 2019. DOI: 10.3390/polym11050771.

Jamshidian, M. *et al.* **Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies.** *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 9, p. 1-20, 2010. DOI: 10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x.

Jiang, W.-R. *et al.* **Morphology, interfacial and mechanical properties of polylactide/poly(ethylene terephthalate glycol) blends compatibilized by polylactide-g-maleic anhydride.** *Materials & Design*, v. 59, p. 524-531, 2014. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.03.016.

Kfoury, G. *et al.* **Recent advances in high performance poly(lactide): from “green” plasticization to super-tough materials via (reactive) compounding.** *Frontiers in Chemistry*, v. 1, Article 32, p. 1-46, 2013. DOI: 10.3389/fchem.2013.00032.

Krishnan, S. *et al.* **Toughening of Poly(lactic Acid): An Overview of Research Progress.** *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 55, n° 15, p. 1623-1652, 2016. DOI: 10.1080/03602559.2015.1098698.

Li, X. *et al.* **Highly toughened polylactide with novel sliding graft copolymer by in situ reactive compatibilization, crosslinking and chain extension.** *Polymer*, v. 55, p. 4313-4323, 2014. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.06.045.

Lima, J.C.C. *et al.* **Efeito do teor do copolímero SEBS no comportamento reológico da blenda PLA/SEBS.** *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n° 1, p. 10-17, 2016. ISSN: 1809-8797.

Liu, Z. *et al.* **Remarkably Enhanced Impact Toughness and Heat Resistance of poly(L-Lactide)/Thermoplastic Polyurethane Blends by Constructing Stereocomplex Crystallites in the Matrix.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 4, p. 111-120, 2016. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00816.

Luzi, F. *et al.* **Production and characterization of PLA/PBS biodegradable blends reinforced with cellulose nanocrystals extracted from hemp fibres.** *Industrial Crops and Products*, v. 93, p. 276-289, 2016. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.01.045.

Mahmuda, M.S. *et al.* **Miscibility, Morphology and Mechanical Properties of Compatibilized Poly(lactic Acid)/Thermoplastic Polyurethane Blends.** *Materials Today: Proceedings*, v. 17, p. 778-786, 2019. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.06.362.

Navarro-Baena, I. *et al.* **Design of biodegradable blends based on PLA and PCL: From morphological, thermal and mechanical studies to shape memory behaviour.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 132, p. 97-108, 2016. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.037.

Sangeetha, V.H. *et al.* **State of the Art and Future Prospectives of Poly(Lactic Acid) Based Blends and Composites.** *Polymer Composites*, v. 39, n° 1, p. 81-101, 2018. DOI: 10.1002/pc.23906.

Shi, Y.-D. *et al.* **Morphology, rheological and crystallization behavior in thermoplastic polyurethane toughed poly(L-lactide) with stereocomplex crystallites.** *Polymer Testing*, v. 62, p. 1-12, 2017. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.06.013.

Steinmann, Sandra; Gronski, Wolfram; Friedrich, Christian. **Cocontinuous polymer blends: influence of viscosity and elasticity ratios of the constituent polymers on phase inversion.** *Polymer*, v. 42, n° 15, p. 6619-6629, 2001. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00100-8.

Uthaipan, N. *et al.* **Investigation of surface properties and elastomeric behaviors of EPDM/EOC/PP thermoplastic vulcanizates with different octene contents.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 134, n° 21, 44857, 2017. DOI: 10.1002/app.44857.

Wang, J.S. *et al.* **Polyurethane/Polyolefin Blends: Morphology, Compatibilization and Mechanical Properties.** *Polymers & Polymer Composites*, v. 14, n° 1, p. 1-11 2006. DOI: 10.1177/096739110601400101.

Zeng, Jian-Bing; Li, Kun-Ang; Du, An-Ke. **Compatibilization strategies in poly(lactic acid)-based blends.** *RSC Advances*, v. 5, 32546, 2015. DOI: 10.1039/c5ra01655j.

Zhang, Z.-x. *et al.* **Crystallization controlled shape memory behaviors of dynamically vulcanized poly(L-lactide)/poly(ethylene vinyl acetate) blends.** *Polymer Testing*, v. 51, p. 82-92, 2016. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.03.003.

Zhao, Fei; Huang, Han-Xiong; Zhang, Shui-Dong. **Largely toughening biodegradable poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane blends by adding MDI.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n° 48, 2015. DOI: 10.1002/app.42511.

CAPÍTULO 2

EVALUATION OF HIGH STRENGTH LOW ALLOY CARBON STEEL PRODUCED WITH WIRE ARC ADDITIVE MANUFACTURING TECHNOLOGY AND ITS POSSIBLE APPLICATION IN THE OIL AND GAS SECTOR

Data de aceite: 10/01/2022

Alexis Van Wesemael

Vallourec Research Center France
France

Luciana Iglésias Lourenço Lima

Vallourec Research Center Brazil
Belo Horizonte, MG, Brazil

Ronaldo de Faria Antunes

Vallourec Research Center Brazil
Belo Horizonte, MG, Brazil

Bertrand Maillon

Vallourec Tubes France – Innovation &
Business Dept – Aulnoye-Aymeries
France

Xavier Gostiaux

Vallourec Research Center France
France

Laurent Faivre

Vallourec Research Center France
France

ABSTRACT: Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) is gaining increased focus in several industries and particularly in the Oil & Gas sector. This technology is often considered as a competitive and lead-time effective Additive Manufacturing (AM) process to produce large metallic components. This paper focuses on low alloy high strength carbon steel, widely used on top side and surface O&G applications, currently produced with forged SAE 4140-like materials or

equivalent. The aim of this paper is to present the results obtained on low alloy high strength carbon steel material produced by WAAM. The results are presented including both ‘as-built’ and ‘post heat treatment’ conditions. Furthermore, considerations are developed regarding non-destructive evaluations of such WAAM material. Finally, a discussion is proposed considering potential applications of the technology for Oil & Gas sector.

KEYWORDS: Wire Arc Additive Manufacturing, High Strength Low Alloy Carbon Steel, Mechanical properties, Non-destructive Testing, Oil and Gas.

AVALIAÇÃO DO AÇO CARBONO BAIXA LIGA DE ALTA RESISTÊNCIA PRODUZIDO COM TECNOLOGIA DE MANUFATURA ADITIVA POR ARCO ELÉTRICO E SUA POSSÍVEL APLICAÇÃO NO SETOR DE PETRÓLEO E GÁS

RESUMO: A Manufatura aditiva com arame e arco elétrico está ganhando cada vez mais foco em diversos setores, especialmente no setor de Petróleo e Gás. Esta tecnologia é frequentemente considerada um processo competitivo e eficaz de Manufatura aditiva para produzir grandes componentes metálicos. Este artigo concentra-se em aço carbono de baixa liga de alta resistência, amplamente utilizado em aplicações O&G de superfície e de topo, atualmente produzido com materiais forjados semelhantes ao SAE 4140 ou equivalente. O objetivo deste trabalho é apresentar os resultados obtidos em um aço carbono de baixa liga e alta resistência produzido por essa tecnologia de manufatura aditiva. Os resultados são apresentados incluindo as

condições 'as-built' e 'pós-tratamento térmico'. Além disso, são desenvolvidas considerações sobre ensaios não destrutivos da peça. Por fim, propõe-se uma discussão considerando as aplicações potenciais da tecnologia para o setor de Óleo e Gás.

PALAVRAS-CHAVE: Manufatura aditiva com arame e arco elétrico, Aço de alta resistência e baixa liga, propriedades mecânicas, testes não destrutivos, Óleo e Gás.

1 | INTRODUCTION

Additive manufacturing (AM) has been widely investigated for the fabrication of metallic parts with complex shapes. In contrast to the conventional manufacturing processes, AM is *“the process of making a three-dimensional solid object from a computer-aided design (CAD) model, for which successive layers of material are laid down in different shapes, without using tooling or even support materials”*^[1].

Furthermore, and contrary to the traditional process of material removing, additive manufacturing offers the possibility to only add material where it is needed resulting in reduced raw material consumption and potential redesigning; ultimately contributing to a more environmentally friendly manufacturing.

Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) is a directed energy deposition (DED) AM process that adopts metallic wire as feedstock material and electric arc as energy heat source. WAAM is receiving more and more attention from industry as it enables higher deposition rates than other DED processes (laser, electron beam). Furthermore, it is a relatively low-cost system for the production of large parts (up to 2 cubic meters) with low to medium complexity shape or for the addition of structural details to semi-finished parts.

For several years now, Vallourec has embarked in a collaborative journey to demonstrate the suitability of WAAM for various O&G components. As an illustration, 2 years ago, Vallourec joined a Joint-Innovation-Project (JIP) led by DNV-GL and Berenschot which aimed to release a guideline for the qualification of Additive Manufacturing (AM) components for the Oil & Gas and Maritime industry^[2]. In parallel to its various collaborations, Vallourec has also developed a dedicated R&D program in order to increase knowledge on the effect of WAAM process parameters on product properties aiming to provide AM parts compliant with the target application specifications.

This paper aims to present the recent researches performed by Vallourec on carbon-steel produced by Wire Arc Additive Manufacturing. Two WAAM strategies were defined and then compared, especially with regards to defect density and sizes through non-destructive testing and mechanical properties. The most interesting strategy was then more extensively characterized through mechanical, metallurgical, and chemical analysis both in as welded and heat-treated conditions to assess performance of such material.

2 | METHODOLOGY

2.1 Material

Vallourec has performed a benchmark of existing carbon steel wire feed stock in order to choose a suitable candidate for the production of high yield strength WAAM components (up to 125ksi grade). Finally, wire was selected according to AWS A5.28 ER120S-G. WAAM parts were produced on a base plate in S355. Chemical composition of the feedstock wire used is summarized in Table 1. An Ar-CO₂ shielding gas (18 vol.% CO₂) was used to protect the fusion zone during deposition.

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
Solid Wire	<0.1	0.25-0.60	1.4-1.8	<0.6	2.0-2.8	0.30-0.65

Table 1: chemical composition of the wire feedstock AWS ER120-G (mass %)

2.2 Process parameters

A six-axis robot arm was used to deposit material using two different strategies based on GMAW welding process. After an optimization loop to screen welding parameters, two sets of parameters were defined and summarized in Table 2.

	Wire feed speed (m/min)	Travel speed (cm/min)	Current (A)	Voltage (V)	Gas flow rate (l/min)	Wire size (mm)
Strategy 1	3	55	170	19	20	1.2
Strategy 2	7.5	90	221	26.7		

Table 2: WAAM deposition parameters of the 2 defined strategies

2.3 Heat treatment

A heat treatment composed of austenitizing, quenching and tempering was applied on strategy 2.

2.4 Components shape

Components produced were tubular, with variable outer diameters within the range of 4in to 14in (102 mm to 356mm), and with a wall thickness variation within the range of 15mm to 80mm. Figure 1 illustrates typical component geometry and Figure 2 shows an example of a part during production.

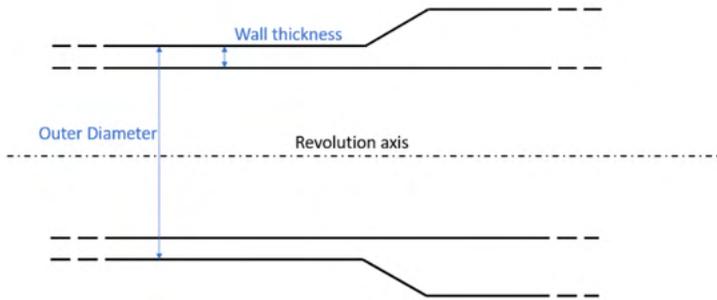


Figure 1: Typical geometry of the produced WAAM components

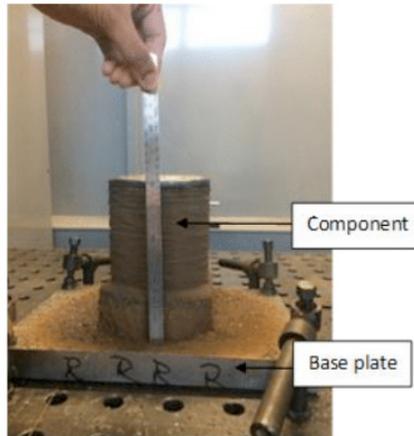


Figure 2: Example of component in production

2.5 Test conditions

2.5.1 Non-destructive characterizations

Many different Non-Destructive Testing (NDT) methods are available in the industry, each of them having their own advantages, limitations, and maturity of development. Even if the defects observed on WAAM components are different from the ones observed on hot-rolled or forged components, it was decided to refer to the criteria used on forged components in the Oil & Gas field as a starting point.

For the inspection of WAAM materials, a combination of two complementary techniques was used to assess the quality of the finished products: magnetic particle inspection (MPI) and ultrasonic testing (UT). These two techniques are complementary since MPI allows an accurate examination of the surface while UT provide fine inspection of the core of the component. A rough machining of the parts was performed to get a smooth surface ($R_a < 32\mu\text{m}$) needed for an accurate NDT inspection.

2.5.1.1 Magnetic Particle Inspection (MPI) for superficial analysis

Magnetic Particle Inspection is widely used within the O&G field for the control of surface defects. It is a very effective method for the detection of surface breaking and slight sub-surface defects such as cracking, pores, cold lap, lack of sidewall fusion in welds and therefore in products made from additive manufacturing processes. The most versatile technique is using a handheld electromagnetic yoke magnet, a white strippable paint as a contrast background and a magnetic “ink” composed of iron powder particles in a liquid carrier base. The tested area is magnetized with the yoke magnet. In the event of a surface or slightly sub surface defect being present, the lines of magnetic force will deform around the defect. The magnetic ink is applied, and the iron powder particles will concentrate in areas with higher magnetic field, meaning around defects that induce magnetic flux leakage and give a visible indication against the white contrast background.

The criteria applied was based on M2 criteria defined in NF EN ISO 10893-5 ^[3] - usually applied for the control of forged components within the Oil&Gas industry - which is summarized on Table 3.

Criteria	Frame aperture	Max number of defects in the frame	Max length for single defect
M2	100mm * 150mm	8	6mm

Table 3: Maximum permissible number of indication and dimensions (diameter or length) within the specified frame, for a wall thickness between 16mm (excl.) and 50mm (incl.).

2.5.1.2 Ultrasonic Testing (UT) for the inspection of volumes

Two type of UT inspections were performed:

- An inspection using high sensitivity for both strategies to compare the density of defects between the two strategies in an as welded state.
- An inspection after calibration to assess the criticality of the defects revealed for both strategies.

In order to calibrate the UT inspection and to define the detection threshold, 6.4mm flat bottom holes are often used within the O&G industry for NDT threshold calibration. In order to be more conservative, the calibration was performed on 3.2mm flat bottom holes.

2.5.2 Destructive characterizations:

Various characterizations were performed on both as welded and heat-treated states:

- **Tensile test** at room temperature on cylindrical specimens with 4.06mm and 6.35mm diameters. Samples were cut at mid-wall on two different orientations (see Figure 3): longitudinal (parallel to build direction: PBD) or transverse (parallel to deposition path i.e. normal to build direction: NBD). Build direction refers to

the direction of superposition of layers. Deposition path refers to the orientation of the bead.

- **Impact test** at 0°C on Charpy V-notched specimen 10x10mm² cut at mid-wall on both orientations.
- **Hardness quadrants:** 12 points quadrants using Vickers indenter at 10 kg force / 98N with 4 points per position:
 - 1.5mm from inner surface (ID, stand for Internal diameter)
 - mid-wall (MW)
 - 1.5mm from outer surface (OD, stand for Outside Diameter)
- **Microstructure:** standard polishing then nital 3% etching

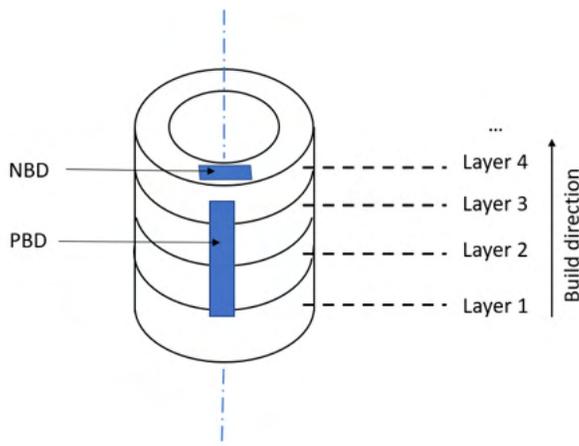


Figure 3: Wording used to define the orientation of the specimens – according to DNV-GL guideline ^[2].
NBD: normal to building direction. PBD: Parallel to building direction

3 | RESULTS

3.1 Non-destructive testing

Non-Destructive Testing was performed for both strategies to assess the influence of the strategy on final part defectology.

3.1.1 Magnetic Particle Inspection

MPI was performed on as-welded materials. On each part, only a few defects above the criteria defined in 2.5.1.1 were observed. An example of a defect above 6mm is shown on Figure 4. Grinding repairs allowed by Oil&Gas norms such as API 5CT ^[4] were performed

to remove these defects. As same defects were observed for both strategies, MPI was not a criterion to assess which one was the best in terms of surface defects.

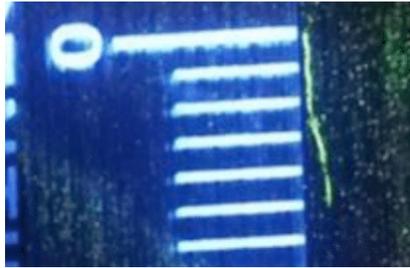


Figure 4: Example of surface defect revealed by MPI. These defects could be local cracks or lack of material after machining.

3.1.2 Ultrasound testing

3.1.2.1 Highly sensitive control

A first inspection without calibration was performed on the as welded states. Examples of results are shown on Figure 5.

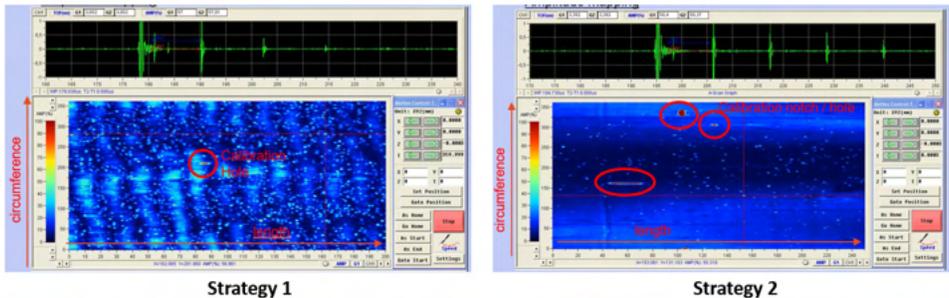


Figure 5: Results obtained by ultrasound testing on strategy 1 and strategy 2. Amplitude 45dB. Calibration notches and holes are marked in red but were not used for the high sensitivity control. Strategy 1 shows more small indications (amplitude <60%) than strategy 2.

Strategy 1 shows a higher density of small-size indications as compared to strategy 2, which highlights the impact of the strategy on the defects rate.

3.1.2.2 Calibrated inspection

Both strategies were then inspected after calibration on 3.2mm notches and flat bottom holes. After calibration, no indication was revealed for both materials. Even if some small indications were revealed by sensitive inspection, these parts were fully compliant

according to the chosen calibration criteria, widely used to control forged components.

3.1.3 Conclusion on Non-destructive testing

MPI did not highlight significant difference between both strategies and although some defects were observed, these defects were repaired by grinding as allowed by API 5CT norm [4].

Although both strategies were compliant according to the criteria used (3.2 mm flat bottom holes and notches), it was decided to conduct mechanical characterization on strategy 2, presenting much less small indications, to assess the performance of the material through mechanical testing both in as welded and heat treated conditions.

3.2 Tensile properties

Tensile tests were performed at room temperature in an as-welded state and after heat treatment. Results are summarized in Figure 6.

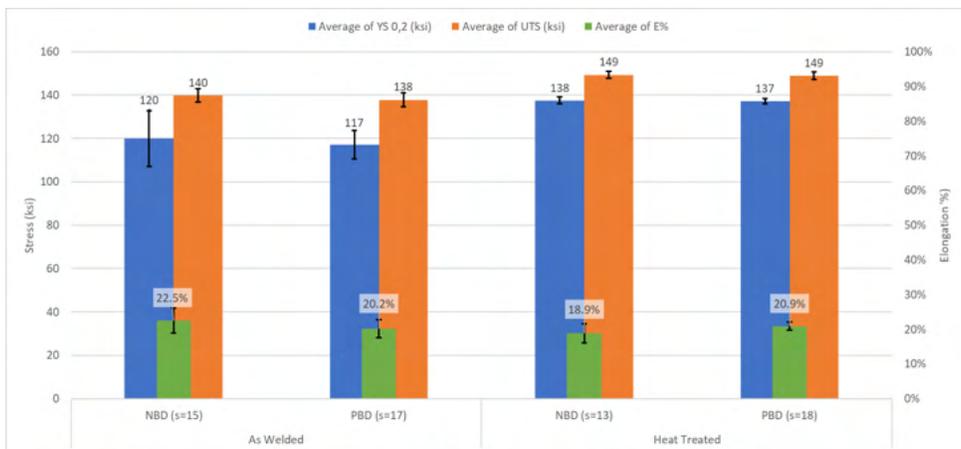


Figure 6: Tensile results obtained in as welded and heat-treated conditions – The numbers on the graph are the average values. The standard deviation for each population sample are marked in black lines – PBD: Parallel to Build Direction / NBD: Normal to Build Direction / s = number of specimens

As-welded results show a good yield strength at room temperature between 117 and 120 ksi depending on the orientation. However, standard deviation on yield strength reaches 13ksi which highlights the heterogeneity of as deposited material. Impact of the orientation is relatively low with a variation on average of only 3ksi. Elongation is above 20% which shows a good ductility.

After heat treatment the average yield strength increased up to 137ksi with a significant reduction of the standard deviation down to 3ksi, highlighting a better homogeneity of the heat-treated material. The effect of the orientation is also reduced to 1 ksi variation on the average yield strength values, which highlights a low anisotropy. The material is still ductile

with an elongation above 18%.

On UTS, we notice small standard deviations and an increase of about 10ksi with the heat treatment. There is no significant impact of the orientation on average UTS, with a variation of 2 ksi from NBD to PBD as welded and no variation after heat treatment.

3.3 Impact properties

As welded and heat-treated materials were first investigated at 0°C, the results are presented on Figure 7. For the part showing the lowest values, additional tests were performed at 20°C (see Figure 8).

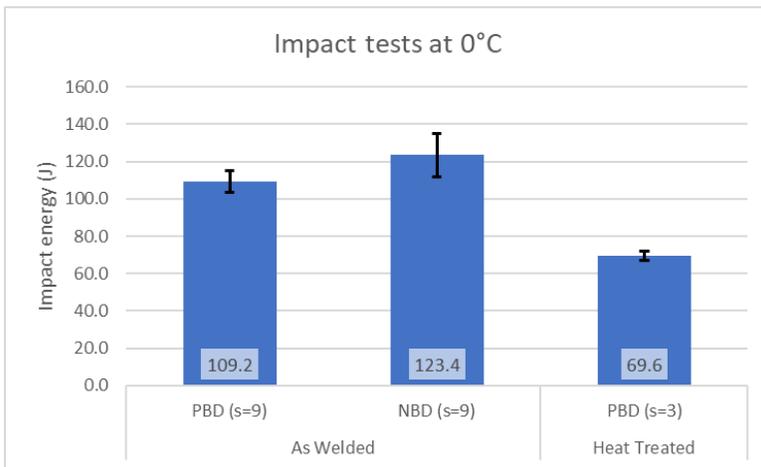


Figure 7: Impact tests results obtained at 0°C in as welded and heat-treated condition. The number on the graph are the average values. The standard deviation for each population sample are marked in black lines - PBD: Parallel to Build Direction / NBD: Normal to Build Direction / s = number of specimens

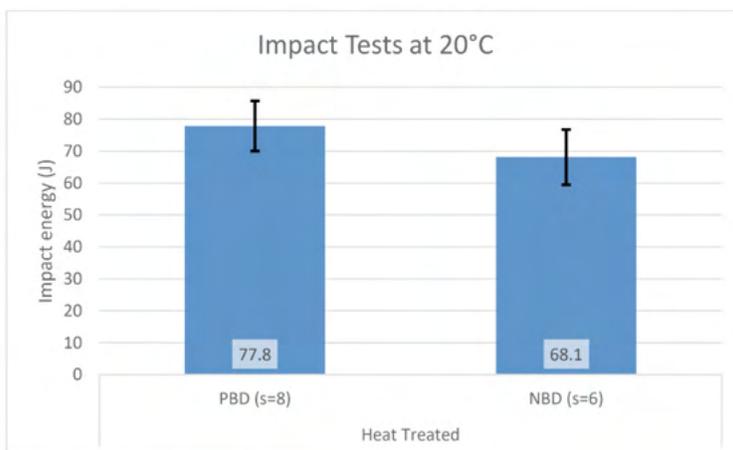


Figure 8: Impact results obtained at 20°C in heat treated condition - standard deviation for each population sample are marked in black - PBD: Parallel to Build Direction / NBD: Normal to Build Direction / s = number of specimens

Average on as-welded impact test at 0°C shows a limited impact of the orientation on the measured energy. No significant impact of the orientation can be observed on the heat-treated state at 20°C either.

The average impact energy after heat treatment of 70J at 0°C is quite honorable for a 137ksi-yield strength WAAM material but is about 30% lower than in as-welded condition. This is linked to the increase of tensile properties brought by heat treatment that often leads to a reduction of the impact energy for carbon steels.

3.4 Microstructure

Microstructure in the as-welded condition shows a fine microstructure, mostly martensitic and with clearly defined weld beads (see Figure 9).

After heat treatment, weld beads are less visible and the observed microstructure - mainly tempered martensite - is quite homogeneous through wall thickness.

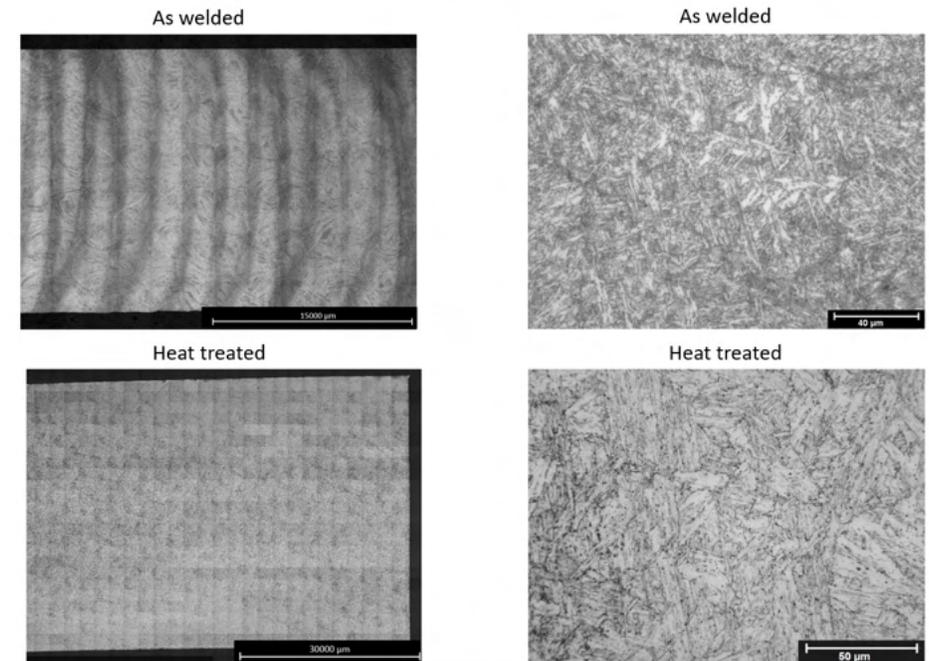


Figure 9: Microstructure observation as welded and after heat treatment – Nital 3% etching

3.5 Hardness

Hardness points were performed as welded and after heat treatment close to the outer diameter, at mid-wall or close to inner diameter of the part produced.

Hardness measurements show a good homogeneity through wall either on as-welded state and on heat-treated state, with limited variation on mean values for different

positions in thickness, less than 10HV (see Figure 10).

The hardness value after heat treatment is about 350HV10, which is 50HV higher than in the as-welded state and are in agreement with the higher tensile properties observed after quenching and tempering.

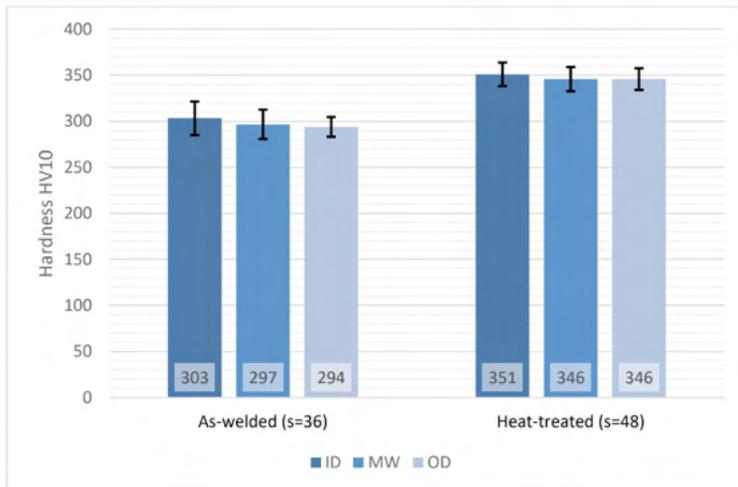


Figure 10: Average HV10 hardness values measured for different position in the thickness (ID= Inner Diameter, MW= Mid-wall, OD= Outer Diameter). Global standard deviations: as welded $\sigma=15$ HV10 / heat treated $\sigma=13$ HV10 / s = number of specimens

4 | CONCLUSION

Two sets of GMAW welding parameters were used to produce material using AWS A5.28 E120S G wire.

Non-destructive tests helped to define the best strategy to be further investigated. Ultrasound testing clearly highlighted a lower number of indications for strategy 2. With regard to Magnetic Particle Inspection (surface NDE), both strategies have shown surface defects above an M2 acceptance criterion. These defects could be repaired using grinding as commonly practiced in industries. Finally, both strategies were inspected using calibrated reference defects and showed that both materials are in line with the defined criteria.

Based on the former results, strategy 2 was further investigated in as welded and heat-treated state.

Even if the mechanical results of the as-welded product were encouraging with an average yield strength of about 117ksi, heat treatment improved the average yield strength up to 137ksi and led to a better homogeneity of the tensile property along different orientations. Although lower than in as-welded state, the impact energy after heat treatment was still around 70J at 0°C. At 20°C, the values are still around 70J with very small differences along different orientations.

After heat treatment, microstructure - mainly tempered martensite - and hardness values also highlighted a good homogeneity through wall thickness, with less than 10 HV10 difference between inner and outer surface of the wall.

Based upon the positive results and promising opportunities of the WAAM technology, further developments and research activities are on-going, particularly with regard to fatigue and corrosion evaluations.

5 I PERSPECTIVES FOR THE OIL&GAS MARKET

Thanks to its high deposition rate, WAAM is one of the most cost-effective Direct Energy Deposition process. It enables the manufacturing of near net shape parts with low to medium complexity shape. Leveraging on decades of welding expertise and experience, Wire Arc Additive Manufacturing is a versatile, efficient, and robust process, which places it as one of the most attractive Direct energy Deposition technics and the reason for a growing industrial interest.

The results revealed by this study highlighted opportunities to produce large carbon steel components with appropriate yield strength properties. The oil and gas industry uses carbon steel materials, particularly low- or un-alloyed steels for various applications such as: Valves, Flanges, Couplings, Shaftings, Fixtures, etc. While there are still some researches to be done on WAAM performance, particularly with regards to its qualification for downhole and subsea critical performance, this study provides evidence of an acceptable level of performance for a number of applications. Among them, surface components like test caps or test plugs and various mud circulating tools are some of the first components that may be used on the field in the near future. To illustrate the case, among the different studies conducted during the development of the Guideline with DNVGL, Vallourec led the production of a full scale component with the objective to increase the technology readiness level (TRL) of WAAM and to demonstrate its suitability for certain applications. The component was successfully tested up to 9,000 psi internal pressure (see Figure 11).



Figure 11: Picture of a circulating head produced by WAAM during the development of the DNV-GL guideline ^[2]. Manufacturing and tests were led by Vallourec. Length about 1.2 meters.

Typical requirements for such components are summarized on Table 4.

Category	Description	Acceptance/Rejection Limits
Tensile Test	Yield Strength (ksi)	125-140
	Min. Ultimate Tensile Strength (ksi)	135
	Min. Elongation (%) for round tensile specimen with $\phi=4.06\text{mm}$	8.5%
Impact test	Charpy V-notch Transversal at 0°C	Specimens size 10x10mm Min. Sing. value: 27J

Table 4: Typical requirements on tensile and impact properties for O&G accessories

ACKNOWLEDGMENTS

This paper was written with the contribution of:

- Non Destructive Testing team from Vallourec Research Center France (VRCF) for their expertise on this topic, especially F. Lefevre and A. Noël.
- Thermal process team from VRCF, especially M. Bentivegni and N. Soller for their expertise on heat treatment process.
- Metallurgy team from VRCF, especially T. Taisne and S. Marechal for their expertise on microstructures and heat treatment science.
- Innovation team from Vallourec by having supported this project, especially J. Moulin as project owner.

REFERENCES

[1] Debroy, T. a. (2018). Additive manufacturing of metallic components - Process, structure and properties. *Progress in Materials Science* n°92, pp. 112-224

[2] DNV-GL. *DNVGL-ST-B203 Additive manufacturing of metallic parts*. May 2020, 86p. (<https://solutions.vallourec.com/Oil-and-Gas/OCTG/Products/Additive-Manufacturing>)

[3] ISO. *Non-destructive testing of steel tubes — Part 5: Magnetic particle inspection of seamless and welded ferromagnetic steel tubes for the detection of surface imperfections*. ISO 10893-5, April 2011, 7p.

[4] American Petroleum Institute. *API specification 5CT: Specification for Casing and Tubing, Tenth Edition*. June 2020, 306 p.

CARACTERIZAÇÃO FOTOCRÔMICA E FOTOCATALÍTICA DE FILMES DE TiO_2 OU DE TiO_2 MISTURADOS A DOIS DIFERENTES PRECURSORES DE TUNGSTÊNIO

Data de aceite: 10/01/2022

Data de submissão: 21/10/2021

Luana Góes Soares da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Departamento de Engenharia de Materiais
Porto Alegre – RS
<http://lattes.cnpq.br/8474215025680480>

Annelise Kopp Alves

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Departamento de Engenharia de Materiais
Porto Alegre – RS
<http://lattes.cnpq.br/0064626732086273>

RESUMO: A visão colorida do espectro visível depende da iluminação. O fenômeno foi explicado por Isaac Newton no século XVII, através da decomposição da luz nas cores do arco-íris. A nossa percepção visual está ligada a existência de um “trinômio”, conhecido como o observador (olhos), o objeto e a fonte de iluminação (luz). Materiais cerâmicos que absorvem o brilho no espectro visível, resultam numa mudança perceptível de cor, e são freqüentemente chamados de “centros de cores”. Alguns exemplos interessantes incluem o Al_2O_3 , o TiO_2 e o WO_3 , são responsáveis pelas cores de rubi e safira azul, pó branco e pó amarelo respectivamente. Estes óxidos manifestam uma ampla variedade de cores, resultantes das transições eletrônicas que ocorrem na rede cristalina destes materiais. Diversos óxidos quando preparados sob a forma de filmes, exibem

consideráveis alterações de cor quando expostos a um campo elétrico, radiação eletromagnética ou calor. Neste trabalho, filmes de TiO_2 e de TiO_2 contendo H_2WO_4 (ácido tungstíco) ou $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tungstato de sódio di hidratado) foram obtidos por *spin-coating*. As fases presentes foram detectadas através da difração de raios X (DRX), a microestrutura foi verificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fotocatalise heterogênea determinou a atividade fotocatalítica das amostras mediante ensaios de degradação de 125 mL de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila, e a colorimetria avaliou o efeito fotocromico nos filmes através de um colorímetro. Os resultados apontam que os filmes de TiO_2 contendo $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram os mais eficientes na mineralização do corante e simultaneamente expressaram as maiores variações colorimétricas. Devido a sincronicidade existente entre as propriedades químicas e físicas do TiO_2 com o W, e pela elevação da temperatura de calcinação que ocasionou uma diminuição da energia de *band gap*, que provocaram uma desordem na estrutura eletrônica das amostras, intensificando a absorção de luz pelas mesmas.

PALAVRAS-CHAVE: Trióxido de Tungstênio (WO_3), *Spin-Coating*, Fotocatalise, Fotocromismo.

ABSTRACT: Color vision of the visible spectrum depends on lighting. The phenomenon was explained by Isaac Newton in the 17th century, through the decomposition of light into the colors of the rainbow. Our visual perception is linked to the existence of a “trinomial”, known as the observer (eyes), the object and the source of illumination (light). Ceramic materials that absorb

glare in the visible spectrum, result in a noticeable change in color, and are often called "color centers". Some interesting examples include Al_2O_3 , TiO_2 and WO_3 , which are responsible for the colors of ruby and sapphire blue, powder white and powder yellow respectively. These oxides manifest a wide variety of colors, resulting from electronic transitions that occur in the crystal lattice of these materials. Several oxides, when prepared in the form of films, exhibit considerable color changes when exposed to an electric field, electromagnetic radiation or heat. In this work, TiO_2 and TiO_2 films containing H_2WO_4 (tungstic acid) or $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sodium tungstate dihydrate) were obtained by spin-coating. The present phases were detected by X-ray diffraction (XRD), the microstructure was verified by scanning electron microscopy (SEM), the heterogeneous photocatalysis determined the photocatalytic activity of the samples by degradation tests of 125 mL of a 20 ppm solution of the methyl orange dye, and colorimetry evaluated the photochromic effect on the films using a colorimeter. The results show that TiO_2 films containing $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were the most efficient in dye mineralization and simultaneously expressed the greatest colorimetric variations. Due to the existing synchronicity between the chemical and physical properties of TiO_2 with W, and the increase in the calcination temperature that caused a decrease in the band gap energy, which caused a disorder in the electronic structure of the samples, intensifying their light absorption .

KEYWORDS: Tungsten Trioxide (WO_3), Spin-Coating, Photocatalysis, Photochromism.

1 | INTRODUÇÃO

Foi no século XVII que a decomposição da luz nas cores do arco-íris foi descrita pela primeira vez por Isaac Newton. O fenômeno foi explicado através de um experimento que analisou a decomposição da luz por um prisma. O espalhamento das cores obtidas com este experimento ficou conhecido como espectro, e se estende numa faixa que vai desde a radiação vermelha até a radiação violeta (LOPES, 2009, BERTOLINI, 2010 e CALLISTER, 2002).

A cor é determinada pela disposição espectral de radiação emitida, transmitida ou refletida. A composição da luz é observada através do efeito da cor no objeto, por comprimentos de onda e pela maneira que o objeto altera a luz que irradia sobre ele. Essas alterações podem ser demonstradas por curvas de absorbância, transmitância ou de reflectância espectral (LOPES, 2009). É uma informação visual, gerada por um estímulo que é percebido pelo nosso olho e interpretado pelo nosso cérebro. Para que os olhos sejam capazes de perceber uma cor é fundamental presença de raios de luz. Os raios de luz refletidos nos olhos percorrem um longo trajeto até chegar na retina. Lá se localizam numa região central da retina chamada fóvea. O olho humano possui dois tipos de células que são responsáveis por nos fazer enxergar: os cones e os bastonetes. Os bastonetes são células que necessitam de pouca luz para serem sensibilizadas. Entretanto não conseguem formar imagens coloridas ou nítidas. É por isso que a noite ou em locais escuro é muito difícil se distinguir a cor. Já os cones são sensibilizados com uma grande quantidade de luz e geram imagens nítidas e coloridas (TIANO, 2009) Existem 3 tipos de cones: os azuis,

os vermelhos, e os verdes. O cone azul é ativado em comprimentos de onda curtos, o cone verde é ativado em comprimentos de onda médio e o cone vermelho é ativado em comprimentos de onda longos. Assim, as cores supracitadas são os três tipos de coloração que os nossos olhos captam. Todas as outras cores que vemos são formadas a partir destas 3 cores (TIANO, 2009).

Dentro deste contexto, é impossível falar de colorimetria, sem mencionar a importância dos defeitos pontuais e dos solutos na determinação da cor dos materiais cerâmicos (MING CHIANG, *et al.*, 1997). Materiais que absorvem o brilho no espectro visível, resultando em uma mudança perceptível na cor, geralmente são chamados de “centros de cores” (MING CHIANG, *et al.*, 1997). Alguns exemplo interessantes de colorimetria, incluem as impurezas de Al_2O_3 que apresentam várias cores (rubis, safiras azuis, entre outras) e o semicondutor TiO_2 que conforme a temperatura de tratamento térmico ao qual é submetido apresenta um tipo de estrutura cristalina (anatase, brookita e rutilo) e coloração (preto, marrom-avermelhado, azul, entre outras). Essas diferenças de cores apresentadas por um mesmo material são baseadas: na formação de defeitos pontuais (vacâncias de oxigênio) e cristais individuais de coríndon, na temperatura de tratamento térmico ao qual o material é submetido, que por sua vez influenciará na desordem gerada na estrutura cristalina formada bem como na sua orientação cristalográfica, levando a manifestação de muitas propriedades elétricas, ópticas e químicas (MING CHIANG, *et al.*, 1997).

Sendo assim, como a percepção visual colorida é particular e no espectro visível depende da iluminação (VON BEZOLD, 1873), neste trabalho se avaliou como os olhos percebem as variações entre as diferentes cores em filmes de TiO_2 e de TiO_2 contendo precursores de tungstênio (H_2WO_4 e $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) correlacionando com as suas propriedades fotocatalíticas, quando irradiados por luz UVA-vis. Neste trabalho não foram considerados casos de daltonismo ou discromatopsia, protanopsia, deuteranopsia, tritanopsia e acromatopsia. Os resultados se basearam na capacidade de olhos “normais” (sem anomalias) diferenciar as cores nas amostras.

2 | METODOLOGIA

Os reagentes escolhidos para a preparação das amostras foram: O propóxido de titânio (Sigma-Aldrich), que contém o íon titânio indispensável para a formação do óxido de titânio. O ácido acético glacial (Sigma-Aldrich) foi usado visando acelerar a reação de hidrólise do propóxido de titânio. O álcool etílico anidro (Zeppelin) que foi usado como solvente geral da solução. Uma solução 10 %p de polivinilpirrolidona (PVP – Sigma-Aldrich, 1.300.000 g/mol) foi utilizada como veículo polimérico para produção das fibras por *electrospinning*. O tungstato de sódio di hidratado (Dinâmica) e o ácido túngstico (Sigma-Aldrich), foram utilizados como precursores de tungstênio. O peróxido de hidrogênio (Dinâmica) foi utilizado como agente oxidante.

2.1 Obtenção das fibras por *electrospinning*

O protocolo e os parâmetros utilizado na produção das fibras de TiO_2 foram baseados no trabalho de (ALVES, 2008). A metodologia para a síntese do TiO_2/WO_3 e $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi adaptada a partir dos trabalhos de (ALVES, 2008 e OLIVEIRA, 2012).

Primeiramente foram preparadas as soluções precursoras.

i) Solução de TiO_2 – Foram misturados 2,5 mL de propóxido de titânio (Tip), 2,0 mL de ácido acético glacial e 5 mL de uma solução alcoólica contendo 10% em peso de polivinilpirrolidona (PVP). A solução de PVP foi obtida através da mistura de 10 g do polímero (PVP) em um béquer contendo 100 mL de álcool etílico, sem aquecimento e, sob constante agitação magnética, até que todo o polímero estivesse completamente dissolvido.

ii) Solução de TiO_2/WO_3 – À solução de TiO_2 supracitada foi acrescentado 0,10 g de ácido tungstíco (H_2WO_4) e 1 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

iii) Solução de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - À solução de TiO_2 supracitada foi acrescentado 0,10 g de tungstato de sódio di hidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e 1 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

iv) Electrospinning – Para a obtenção das fibras pelo processo de *electrospinning*, uma seringa plástica de 5 mL foi conectada a uma agulha hipodérmica de aço inox de 1 mm de diâmetro interno que foi preenchida com a solução precursora de TiO_2 , de TiO_2/WO_3 ou de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A agulha foi conectada à fonte de alta tensão. A distância entre a ponta da agulha e o coletor cilíndrico rotativo revestido por uma folha de papel alumínio foi de 12 cm. Aplicou-se uma tensão de 13,5 kV entre a agulha e o coletor. Uma bomba de infusão (KD Scientific) controlou o fluxo da solução precursora (1,8 mL/h). As fibras foram coletadas a cada 30 minutos, durante o período de 4 horas para cada formulação.

v) Sinterização das fibras - Ocorreu em um forno elétrico tipo mufla, marca SANCHIS, à temperatura de 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C. Os parâmetros processuais adotados foram; patamar de 1 hora e a taxa de aquecimento de 1,4 °C/h.

2.2 Preparo de dispersões das fibras e do padrão P25

As quantidades de reagentes utilizados na preparação das soluções que compunham os filmes e os procedimentos para a realização do *spin-coating* é uma adaptação a partir do trabalho de (TELOEKEN, 2016).

Antes da deposição das soluções sobre as placas de vidro, as mesmas foram lavadas com uma solução de acetona e água a 80 %v/v. Após o término da lavagem das placas de vidro, estas foram levadas a um banho ultrassônico por 15 minutos e depois secas com papel absorvente.

Depois foram misturados 0,25 g do padrão TiO_2 -P25 (Evonik-pó comercial) ou das

fibras tratadas termicamente a 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C em 8 mL de etanol anidro e 0,8 mL de acetilacetona (Sigma-Aldrich). As misturas foram dispersas em um ultrassom por 10 minutos. Após este período foram adicionados 0,1 mL de Triton X-100 (Sigma-Aldrich) e 0,4 g de polivinilbital (PVB) e mantidos sob agitação magnética por 10 minutos.

2.3 Spin-coating

Os filmes foram obtidos através da deposição de 5 gotas de cada uma das soluções preparadas anteriormente sobre placas de vidro (1 cm x 2 cm) recobertas com FTO (*Fluorine-Doped Tin Oxide*, XOP Glass). Estas placas de vidro foram fixadas com fita dupla face no lugar apropriado do equipamento para o início do processo de *spin-coating*. O equipamento utilizado foi um (TC 100 Spin Coater) com uma rotação de 800 RPM por 30 s.

2.4 Métodos de caracterização

Os filmes foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia de *band gap*, colorimetria e, avaliação da atividade fotocatalítica, através de ensaios de degradação de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila, sob iluminação UVA-vis.

Os ensaios de difração de raios X (DRX) determinaram as fases cristalinas presentes nas amostras. O equipamento utilizado foi um difratômetro da marca PHILIPS, modelo X'PERT, com radiação CuK α , uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, velocidade de 0,05°/min e, com um passo de 1 segundo em uma faixa de 5 a 75 °.

A morfologia das amostras foi observada através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV JSM 6060) que opera com uma tensão de 0,1 a 30kV. Antes do início das análises de MEV, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (através da técnica de *sputtering*) visando elevar a condutividade do material e propiciar melhores imagens da superfície das amostras.

A correlação de Kubelka e Munk foi utilizada para fornecer os valores da energia de *band gap* das amostras. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de feixe duplo UVA-Vis- NIR (Cary 5000), com uma esfera integradora no modo de reflexão difusa de luz. A colorimetria foi determinada por um colorímetro, modelo Colorium 2 equipado com o *software i7*. O equipamento possui geometria óptica de 45°/0°, uma esfera integradora de d/8°, com uma área de medição de 13 mm. O iluminante utilizado foi D65, que corresponde a faixa espectral da luz do dia, e o observador utilizado foi o que corresponde a um campo de visão de 10° para visualizar o objeto. O equipamento registra as informações para definir o índice de cor com base no sistema CIE-La*b*. Neste sistema, a cor é determinada conforme os valores positivos ou negativos das coordenadas a* (vermelho e verde) e b* (amarelo e azul). O L* define a luminescência variando entre 0 a 100%. E a atividade fotocatalítica das amostras de TiO₂ e de TiO₂/WO₃ ou de TiO₂/Na₂WO₄·2H₂O foi avaliada mediante o acompanhamento na alteração da concentração do corante alaranjado de metila, sob irradiação UVA-vis.

O processo de fotocatalise foi realizado em um reator de vidro *pyrex*, onde a radiação foi proporcionada por 12 lâmpadas negras UV-A, de 8 W cada, modelo Flúor BLB T5, da marca *Sadokin*. As lâmpadas estão dispostas em dois semi-cilindros, que possuem superfície interna refletora. Os demais componentes do reator fotocatalítico compreendem um agitador magnético, um sistema de aeração de ar comprimido e um banho termostático, (ALVES, 2008).

As alíquotas foram retiradas do frasco reator através de um canal fechado por um septo de silicone. A circulação de água foi realizada de forma constante, pela parte externa do frasco, possibilitando assim, manter a temperatura do ensaio fixa em 30 °C. O frasco possui também uma tampa com um prolongamento com ponta porosa para borbulhar ar comprimido no interior do líquido. Para a realização dos ensaios de fotocatalise, utilizou-se 125 mL de uma solução contendo 20 ppm do corante alaranjado de metila, transferidos para um reator fotocatalítico, com o sistema de luz UVA-vis ligado. A seguir a placa de vidro contendo o filme a ser estudado foi imobilizada dentro do reator. Antes do início de cada ensaio foi coletada uma alíquota de 4 mL da solução, definida como amostra inicial de referência (absorbância indicativa de concentração igual a 100% alaranjado de metila; tempo de reação de zero minutos). Esta primeira alíquota foi retirada antes da aplicação do sistema de luz, da circulação de água e do borbulhamento de ar. A partir deste momento foram retiradas com uma seringa de plástico alíquotas de 4 mL da solução em questão a cada 15 minutos. Em seguida as alíquotas foram filtradas em filtro de 0,2 μm e transferidas para cubetas de polimetilmetacrilato (PMMA). Com término do ensaio, as alíquotas foram analisadas por um espectrofotômetro (Cary 5000, Agilent, que possui acessório UMA).

O desempenho fotocatalítico de cada filme foi comparado ao TiO_2 -P25 (Evonik-pó comercial). As análises fotocatalíticas contendo os filmes de TiO_2 , de TiO_2/WO_3 ou de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram realizadas individualmente.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 a-c são fotografias das fibras de TiO_2 , TiO_2/WO_3 e de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após a síntese das mesmas por *electrospinning*. Pelas imagens é possível perceber que todas as fibras sintetizadas apresentaram a coloração branca. Como não houve variação na cor apresentada pelas fibras, para fins de explanação foi escolhida uma amostra de cada precursor de TiO_2 , TiO_2/WO_3 e de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tratada termicamente a 800 °C.

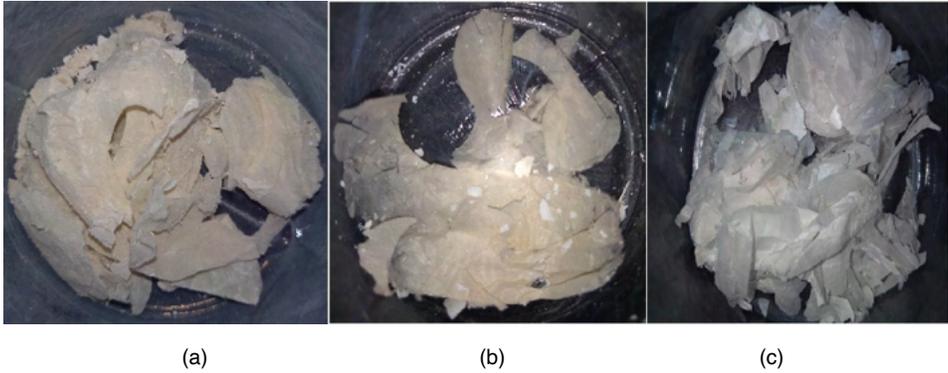


Figura 1. Fotografia das fibras de (a) TiO_2 , (b) TiO_2/WO_3 e de (c) $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizadas por *electrospinning* tratadas termicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$, antes do teste colorimétrico.

Fonte: Próprias autoras, 2021.

A Figura 2 mostra os espectros de difração de raios X das amostras de TiO_2 , sem tratamento térmico (STT) e após o tratamento térmico a $650\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$, $750\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras de TiO_2 STT apresentaram-se amorfas. Para as amostras de TiO_2 tratadas até a temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ somente a presença da fase anatase (JCPDS 01-078-2486) foi identificada. O primeiro pico característico desta fase aparece em aproximadamente $2\theta = 25,271^\circ$. Para as amostras de TiO_2 submetidas ao tratamento térmico a partir de $750\text{ }^\circ\text{C}$, foram identificadas além da fase anatase a formação da fase rutilo (JCPDS 01-077-0442). O primeiro pico característico da fase rutilo aparece em aproximadamente $2\theta = 27,294^\circ$.

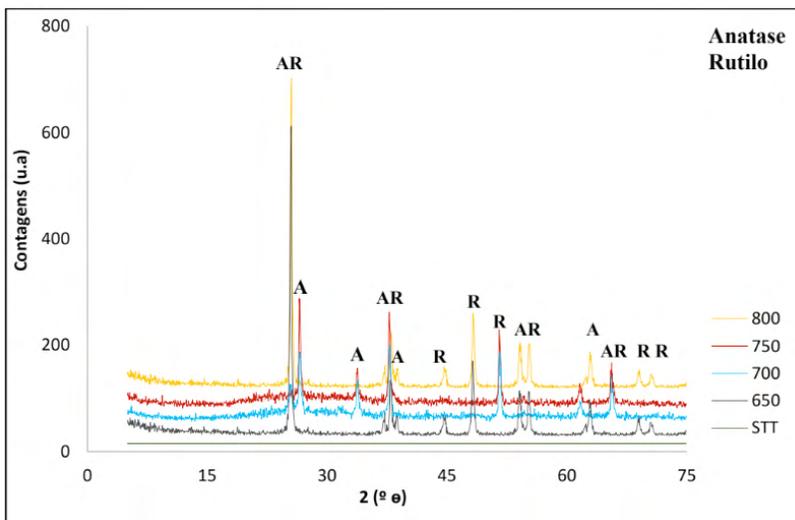


Figura 2: Espectros de difração de raios X das amostras sem tratamento térmico e das tratadas entre as temperaturas de $650\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Fonte: Próprias autoras, 2021.

A Figura 3 mostra os resultados dos ensaios de difração de raios X das amostras de TiO_2/WO_3 , sem tratamento térmico (STT) e após o tratamento térmico a 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C. As amostras de TiO_2/WO_3 STT apresentaram-se amorfas. Nos filmes tratados até a temperatura de 650 °C foram identificadas as fases anatase (JCPDS 01-078-2486) e brookita (JCPDS 01-075-1582) para o TiO_2 com picos característicos em aproximadamente $2\theta = 25,271^\circ$ e $25,425^\circ$, respectivamente. Para o WO_3 foi detectada a fase monoclinica (JCPDS 00-032-1393), em todas as temperaturas de tratamento térmico, com primeiro pico característico em aproximadamente $2\theta = 23^\circ$. Os filmes tratados a partir de 700 °C apresentaram para o TiO_2 além das fases anatase e brookita também a presença da fase rutilo (JCPDS 01-077-0442), esta última com o primeiro pico característico em aproximadamente $2\theta = 27,294^\circ$.

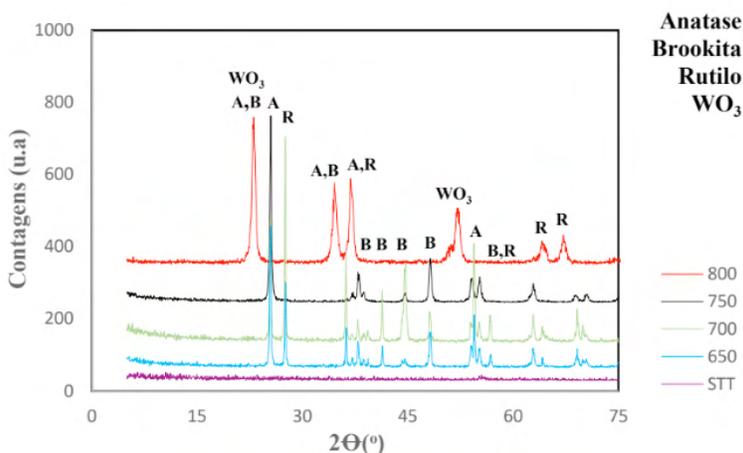


Figura 3: Espectros de difração de raios X das amostras de TiO_2/WO_3 sem tratamento térmico e das tratadas entre as temperaturas de 650 °C e 800 °C.

Fonte: Próprias autoras, 2021.

As amostras de tungstato de sódio di hidratado tratadas até a temperatura de 700 °C, (Figura 4), apresentaram a fase monoclinica para o WO_3 (JCPDS 00-032-1393), a fase anatase (JCPDS 01-078-2486) e brookita (JCPDS 01-075-1582) para o TiO_2 . Para os filmes calcinados a 750 °C foram identificadas as fases anatase e brookita para o TiO_2 e tetragonal (JCPDS 00-002-0414) para o WO_3 , com o primeiro pico em $2\theta = 37,604^\circ$. Já os filmes calcinados a 800 °C apresentaram as fases anatase, brookita e rutilo (JCPDS 01-077-0442) para o TiO_2 e predominância da fase tetragonal para o WO_3 . O grupo $\text{Na}(\text{OH})$ apresentou a fase ortorrômbica (JCPDS 00-035-1009) identificado em todas as amostras tratadas entre 650 e 800 °C, com primeiro pico em aproximadamente $2\theta = 16^\circ$. As diferenças observadas na estrutura cristalina do WO_3 , já eram esperadas, em razão da mistura de óxidos de titânio e tungstênio e da transição entre as fases monoclinica e tetragonal do WO_3 , que ocorre

com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

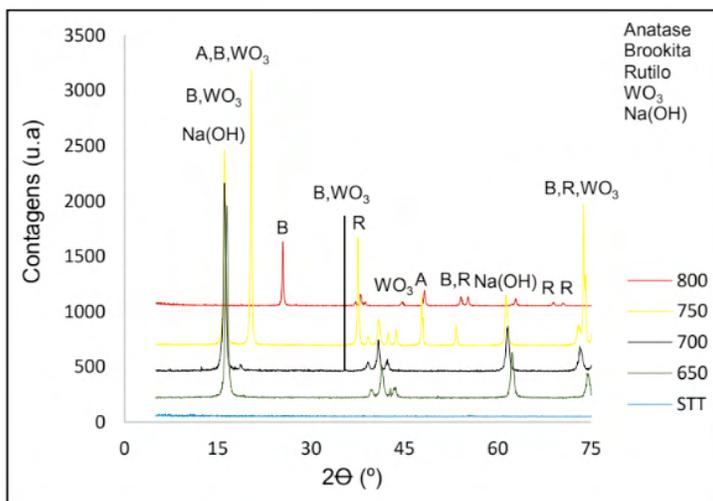


Figura 4: Espectros de difração de raios X das amostras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sem tratamento térmico e das tratadas entre as temperaturas de 650 °C e 800 °C.

Fonte: Próprias autoras, 2021.

A Figura 5a-c mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras de TiO_2 , TiO_2/WO_3 e $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Em geral, os filmes contendo as fibras de TiO_2 (Figura 5a) parecem não possuírem uma orientação preferencial, apresentando uma microestrutura alongada e contínua. Essas observações também foram relatadas por (SHIM, 2009 e NGUYEN, 2011) quando obtiveram fibras cerâmicas pelo processo de *electrospinning*. Os filmes contendo as fibras de TiO_2/WO_3 (Figura 5b) apresentam-se em forma de bastonete, provavelmente devido a presença da fase rutilo (SHIM, 2009). Há relatos na literatura de que o TiO_2 nesta fase cristalina é capaz de formar grandes nanocristais em forma de bastonetes (SHIM, 2009). As fibras aparentam possuir em sua estrutura vários grãos, com tamanhos maiores que os observados para as fibras de TiO_2 . A presença de WO_3 foi identificada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Observando-se as amostras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 5c) nota-se um aglomerado de fibras alongadas. A presença deste aglomerado de fibras pode estar associada ao fato de que as fibras são compostas por $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PIKUDA, 2017 e GARCIA, 2016). A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) indicou a existência de átomos de Na, W, Ti e O em todas as amostras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, proveniente do precursor ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) utilizados na síntese dessas fibras.

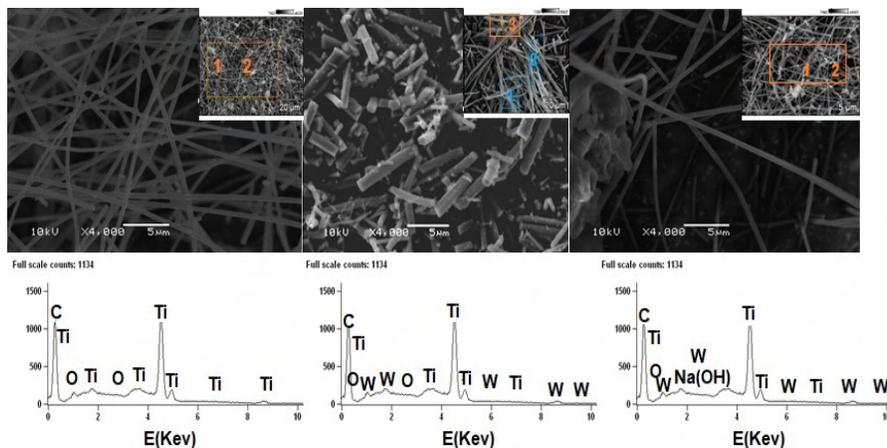


Figura 5: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras de (a) TiO_2 , (b) TiO_2/WO_3 e (c) $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fonte: Próprias autoras, 2021.

A Figura 6a-c mostra a coloração das soluções de TiO_2 , TiO_2/WO_3 e de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ antes da síntese das fibras por *electrospinning*. A solução de TiO_2 é amarelo-claro. A solução de TiO_2/WO_3 é amarelo. A solução de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é transparente.

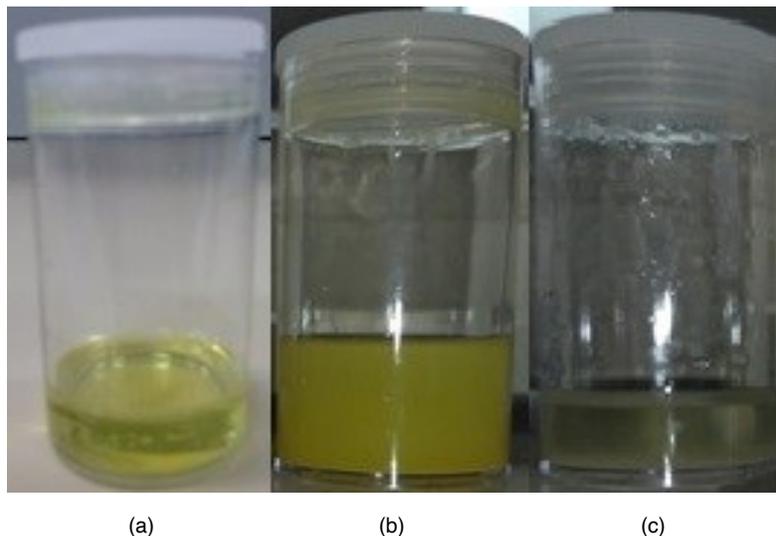


Figura 6: Cores transmitidas pelas soluções de (a) TiO_2 , (b) TiO_2/WO_3 e de (c) $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fonte: Próprias autoras, 2021.

Em análises colorimétricas o máximo de absorvância ocorre na região da coloração complementar. Os resultados foram obtidos com o auxílio do *software i7* que registra

várias informações para cada análise, sendo as mais úteis para definir a região de máxima absorvância, as do sistema CIE-La*b*. A explicação de como funciona o sistema de cores CIE-La*b* está ilustrado através da Figura 7.

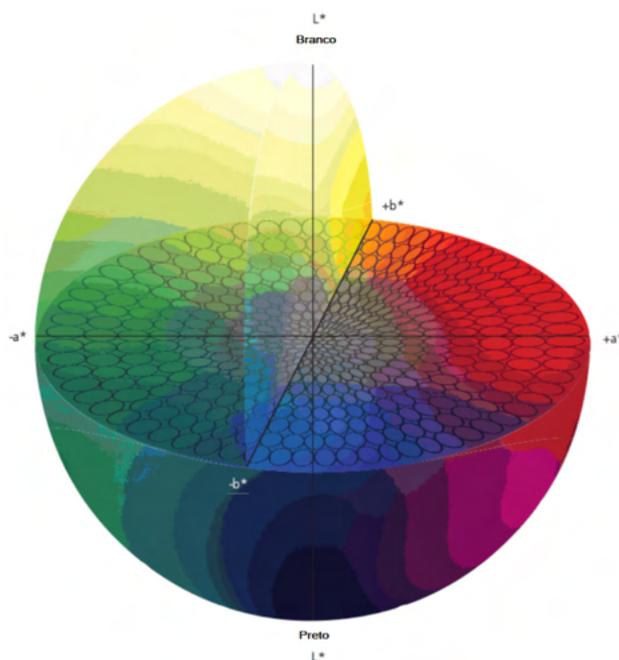


Figura 7. Esfera de cores do sistema CIE-Lab.

Fonte. HAMESTER, 2014.

As amostras de TiO_2 tiveram máxima absorvância de luz na região de 570-590 nm (cor azul-escuro), influência dos valores positivos de a^* (cor vermelho) e negativos de b^* (cor azul). Já se esperava este resultado, pois a cor da solução de TiO_2 é amarelo-claro (Figura 6a), que é a cor complementar ao azul. Já as amostras de TiO_2/WO_3 tiveram máxima absorvância de luz na região de 400-440 nm (cor amarelo – esverdeado Figura), influência dos valores negativos de a^* (cor verde) e positivos de b^* (cor amarelo). Já se esperava este resultado, pois a solução de TiO_2/WO_3 é amarelo (Figura 6b), que é a cor complementar ao azul. E por fim, as amostras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tiveram máxima absorvância de luz na região de 450-500 nm (cor amarelo) influência dos valores positivos de a^* (cor vermelho) e b^* (cor amarelo). Este resultado já era esperado pois, a solução de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 6c) é transparente. No caso de um material transparente todas as cores não vistas no filtro ou que não passam por ele são absorvidas. Com base nisto, a cor absorvida pelas fibras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi o amarelo, que é a cor complementar ao azul.

A capacidade dos olhos humanos para diferenciar as alterações de cor entre as

amostras foi determinada através dos valores obtidos pela associação da L^* (luminescência Tabela 2), ΔE (diferença de cor Tabela 2) e a (Norma DIN 6174, 1979, Tabela 1).

Diferença de cor (ΔE^*ab)	Classificação
0,0 – 0,2	Imperceptível
0,2 – 0,5	Muito pequena
0,5 – 1,5	Pequena
1,5 – 3,0	Distinguível
3,0 – 6,0	Facilmente distinguível
Maior que 6,0	Muito grande

Tabela 1. Norma DIN 6174.

A Tabela 2 apresenta os valores de luminescência (L^*), ou seja, a cor percebida pelos olhos, durante a irradiação UVA-vis sobre as amostras de TiO_2 , TiO_2/WO_3 e de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$. Os olhos perceberam cores escuras para as amostras de TiO_2 , devido ao valor de $L < 50$ e cores claras para as amostras de TiO_2/WO_3 e de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, devido ao valor de $L > 50$. Esta informação visual gerada e percebida pelos olhos apresentou-se distinguível para as amostras de TiO_2 e facilmente distinguível nas amostras de TiO_2/WO_3 e de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$. Estes resultados se basearam nos valores da diferença de cor (ΔE) apresentados na Tabela 2. Os olhos humanos não conseguem distinguir diferenças de cor menores de $\Delta E = 1$.

Amostras	%L (Luminescência)	Diferença de cor (ΔE)	Capacidade de percepção da cor pelo olho humano
Filmes de TiO_2	32,15	2,32	Distinguível
Filmes de TiO_2/WO_3	83,24	3,53	Facilmente Distinguível
Filmes de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	89,02	3,79	Facilmente Distinguível

Tabela 2. Valores de luminescência, diferenças de cor e capacidade de percepção da cor pelo olho humano.

Os valores da *band gap* das amostras de TiO_2 , TiO_2/WO_3 e de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ são apresentados na Tabela 3. Estes valores são importantes pois, a distinção entre óxidos semicondutores ou isoladores é realizada com base na ocupação das bandas de energia. A Tabela 3 mostra uma redução no *band gap* das amostras conforme aumenta a temperatura de calcinação. Este aumento na temperatura favorece: as propriedades ópticas do material, os efeitos de superfície sobre a distribuição de níveis eletrônicos e também permite que as amostras de TiO_2/WO_3 e de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ tenham uma inibição da recombinação das cargas do par elétron/lacuna permitindo a transferência de cargas entre os dois

óxidos (TiO_2 e WO_3), aumentando a capacidade de absorção de luz (SOARES, 2018). Em semicondutores intrínsecos, como no caso dos filmes obtidos neste trabalho, a energia de *band gap* (E_g) é caracterizada por uma banda de valência completamente preenchida e uma banda de condução completamente vazia. É através da excitação térmica ou óptica dos elétrons que ocorre a formação do *gap* de energia na banda de valência, e os elétrons são promovidos para a banda de condução. Com o aumento da temperatura têm-se a redução de *band gap* das fibras além da geração de desordem na estrutura eletrônica das mesmas, favorecendo as suas propriedades ópticas (MING CHIANG, *et al.*, 1997).

Amostras	Valores de <i>band gap</i> (eV)
Filmes de TiO_2 -650°C	3,24
Filmes de TiO_2 -700°C	2,93
Filmes de TiO_2 -750°C	2,85
Filmes de TiO_2 -800°C	2,82
Filmes de TiO_2/WO_3 -650°C	2,58
Filmes de TiO_2/WO_3 -700°C	2,57
Filmes de TiO_2/WO_3 -750°C	2,56
Filmes de TiO_2/WO_3 -800°C	2,54
Filmes de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -650°C	2,52
Filmes de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -700°C	2,32
Filmes de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -750°C	2,27
Filmes de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -800°C	2,24
Pó comercial TiO_2 Evonik	3,2

Tabela 3. Valores da *band gap* das amostras.

Os gráficos de fotocatalise são apresentados a seguir, foram plotados com base na relação C/C_0 , onde C é a concentração molar da solução aquosa de corante em presença do catalisador (filme ou P25 - pó comercial) no tempo da análise. E C_0 é a concentração molar inicial da solução aquosa de corante sem a presença do catalisador (filme ou P25 – pó comercial).

A Figura 8 apresenta a atividade fotocatalítica das amostras de TiO_2 e do padrão-P25, na descoloração da concentração relativa do corante alaranjado de metila, sob iluminação UVA-vis ($\lambda = 365$ nm). As amostras de TiO_2 mais fotoativas foram as tratadas a 650 °C. Elas diminuíram 35% da concentração relativa do corante, em 135 minutos de iluminação UVA-vis. As amostras tratadas a 700 °C e 750 °C, respectivamente, tiveram uma fotoatividade parecida, diminuindo 33% do corante, em 135 minutos de irradiação UVA-vis. Mesmo as amostras tratadas a 800 °C, que apresentaram menor fotoatividade, 27%, também tiveram uma fotoatividade superior a do padrão P25 (26%). O motivo para tal redução se deve a formação da fase rutilo nas amostras tratadas em temperaturas acima de 700 °C. Segundo a literatura (FELTRIN, *et al.*, 2013) esta fase deve surgir a partir de tratamentos térmicos acima de 400 °C, e é menos fotoativa do que a fase anatase. Por isto, ocorre uma redução da fotoatividade com o aparecimento desta fase (rutilo) nas amostras.

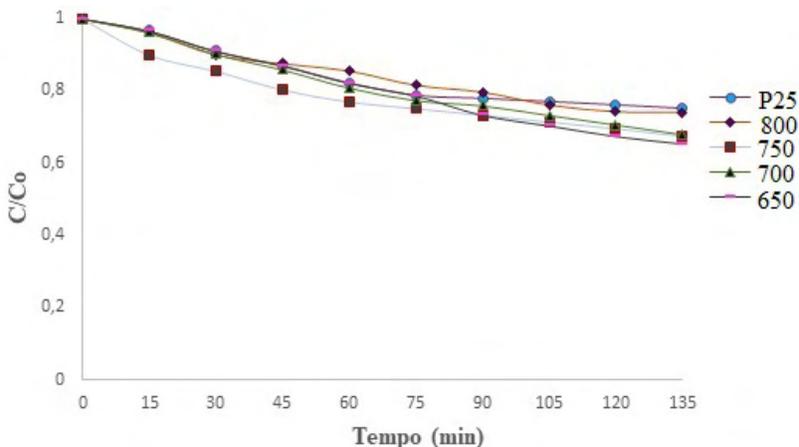


Figura 8: Fotoatividade das amostras de TiO_2 na descoloração do corante alaranjado de metila.

Fonte: Próprias autoras, 2021.

A Figura 9 apresenta a atividade fotocatalítica das amostras de TiO_2/WO_3 e do padrão-P25, na descoloração da concentração relativa do corante alaranjado de metila, sob irradiação UVA-vis ($\lambda = 365 \text{ nm}$).

Nota-se pelo gráfico que presença do tungstênio (H_2WO_4) nas amostras aumenta consideravelmente a fotoatividade destas. Isso ocorre porque a presença de ácido túngstico altera a posição da banda de valência e da banda condução do WO_3 em relação ao TiO_2 , inibindo a recombinação do par elétron/lacuna permitindo a transferência de cargas entre os dois semicondutores, aumentando a eficiência do processo. A redução *do band gap* do TiO_2 (Tabela 3) e o surgimento da fase brookita, que dentre as fases polimórficas do TiO_2 é a que possui menor *gap* (FELTRIN, *et al.*, 2013), também colaboraram para o aumento da fotoatividade.

Possivelmente pela ocorrência de um sinergismo entre a fase anatase e rutilo, que aumenta a fotoatividade destas amostras (SOARES, 2018).

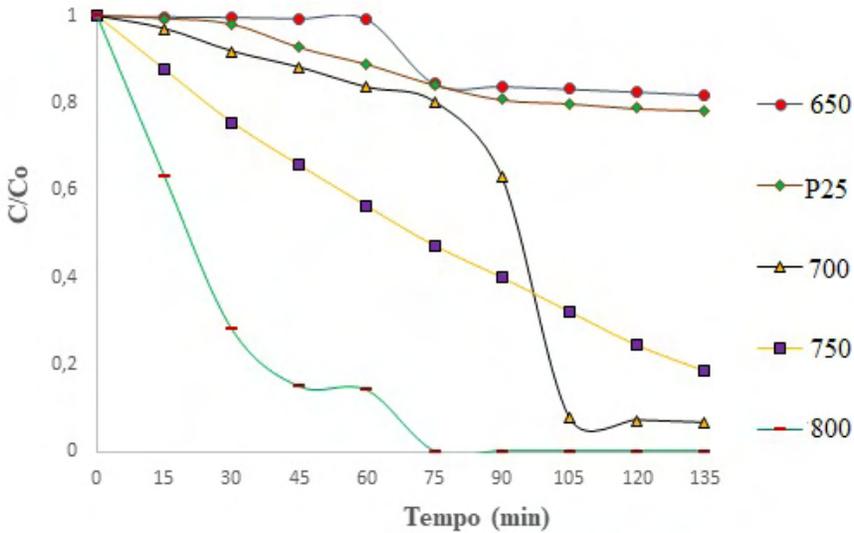


Figura 9: Fotoatividade das amostras de TiO₂/WO₃ na descoloração do corante alaranjado de metila.

Fonte: Próprias autoras, 2021.

As amostras mais eficazes na degradação do corante alaranjado de metila foram os filmes contendo TiO₂/Na₂WO₄.2H₂O tratados a 700, 750 e 800 °C, respectivamente (Figura 10). Estas amostras degradaram aproximadamente 100% do corante em 90 minutos de exposição a radiação UVA-vis. As razões para ocorrência de tal efetividade se devem, além do sinergismo existente entre as fases anatase e rutilo, a redução do *band gap* das amostras, também a presença do sódio associado ao aumento na temperatura de tratamento térmico, que aumentou o número de defeitos (vacâncias de O₂) na rede cristalina do TiO₂. As vacâncias de O₂ são defeitos pontuais que ocupam posições atômicas de rede e estão fortemente ligadas à aplicação em fotocatalise. Com a presença do sódio o TiO₂ adquiriu estabilidade da fase estrutural, responsável pelo aumento da condutividade para o íon oxigênio. A elevação da temperatura de tratamento térmico possibilitou que as vacâncias de O₂ adquirissem a mobilidade necessária para passar para um estado desordenado na sub-rede aniônica (MUCCILLO, 2008). Em um estudo realizado por (CHEN *et al.*, 2018) descrevem a obtenção de nanopartículas de TiO₂ black com excelente desempenho fotocatalítico, devido a geração de vacâncias de O₂.

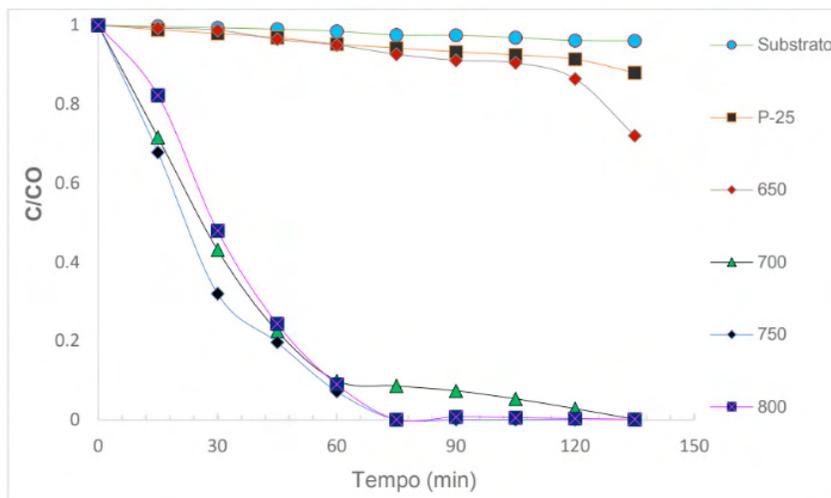


Figura 10: Fotoatividade das amostras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na descoloração do corante alaranjado de metila.

Fonte: Próprias autoras, 2021.

4 | CONCLUSÕES

A visão colorida do espectro visível depende da iluminação, que define que ao aproximar-se do nascer do sol nossos cones ainda não estão totalmente ativados, então nossa visão de cores limita-se ao azul verde e amarelo. Com mais iluminação temos o acionamento total da fóvea e todo o espectro pode ser visto. O aumento da temperatura de calcinação provocou uma desordem na estrutura eletrônica das amostras que diminuiu o *band gap* dos filmes e favoreceu muitas de suas propriedades ópticas. E isto pode ser observado nos filmes obtidos, pois conforme aumentou a temperatura de tratamento térmico aos quais as amostras foram submetidas, ocorre uma redução nos valores de *band gap* das mesmas. Isto é, o aumento da excitação térmica através da elevação da temperatura promoveu os elétrons da banda de valência para a banda de condução. As propriedades ópticas foram influenciadas pela temperatura de calcinação que provocou uma desordem na estrutura eletrônica das amostras, intensificando a absorção de luz pelas mesmas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

REFERÊNCIAS

- ALVES, A. K. **Obtenção de micro e nanofibras de TiO₂ por *electrospinning*: caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica**. 2008. 136p. Tese (Doutorado em Engenharia – Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPG3M/RS, Porto Alegre.
- BERTOLINI, C. **Sistema para medição de cores utilizando espectrofotômetro**, estado de Santa Catarina, Brasil, 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Centro de Ciências Exatas e Naturais Curso de Ciência da Computação – Bacharelado) - FURB, Universidade Regional de Blumenau, 2010.
- CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- CHEN, S., XIAO, Y., WANG, Y., HU, Z., ZHAO, H., AND XIE, W. A Facile Approach to Prepare Black TiO₂ with Oxygen Vacancy for Enhancing Photocatalytic Activity. *Nanomaterials*, 8, (2018) 2-16.
- FELTRIN, J.; SARTOR, M. N., De NONI, A. J; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D., LABRINCHA, J. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. *Cerâmica*, 59, (2013) 620-632.
- GARCIA, A.P. **Síntese e caracterização de nanoestruturas de TiO₂ de alta eficiência fotocatalítica obtidas pelo método dos peróxidos oxidantes combinado com tratamento solvotermal assistido por micro-ondas**, estado do Rio Grande do Sul, Brasil. Tese (Doutorado em Engenharia - Ciência e Tecnologia dos Materiais) - UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
- HAMESTER L. S. **Desenvolvimento de um colorímetro in-line para o monitoramento da extrusão de polímeros**. 153p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
- LOPES, L.C. **Controle metrológico da cor aplicado à estamperia digital de materiais têxteis**, estado do Rio de Janeiro, Brasil. 2009. Dissertação (Mestrado em Metrologia para a Qualidade e Inovação) – PUCRJ, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2009.
- MING CHIANG, Y., DUNBAR BIRNIEIII, P., DAVID KINGERY, W. Physical ceramics: principles for ceramic Science and engineering. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- MUCCILLO, E.N.S. Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão. *Cerâmica*, 54, (2008) 129-144.
- NGUYEN, T. A.; JUN, T. S.; RASHID, M.; KIM, Y. S. Synthesis of mesoporous tungsten oxide nanofibers using the *electrospinning* method. *Materials Letters*, 65, (2011) 2823–2825.
- OLIVEIRA, H.G. **Eletrodos Porosos Contendo TiO₂ e WO₃: Propriedades Eletroquímicas e Atividade Fotocatalítica Para Remoção do Corante Rodamina 6G e do Hormônio 17 α -Ethinilestradiol em Solução Aquosa**. 2012. 188p. Doutorado. (Tese de doutorado em Ciências) Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas SP/Campinas.
- PIKUDA, O.; GARLISI, C.; SCANDURA, G.; PALMISANO, G. Micro-mesoporous N-doped brookite-rutile TiO₂ as efficient catalysts for water remediation under UV-free visible LED radiation. *Journal of Catalysis*, 346, (2017) p. 109–116.

SHIM, H.S.; KIM, W. J.; SUNG, Y. E.; KIM, W. B. Electrochromic properties of tungsten oxide nanowires fabricated by electrospinning method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93, (2009) 2062-2068.

SOARES, L. G. **Obtenção por electrospinning e caracterização de fibras nanoestruturadas de TiO₂ e sua aplicação fotocatalítica.** 2013. 82p. Dissertação (Mestrado em Engenharia – Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGE3M/RS, Porto Alegre.

SOARES, L.G; ALVES, A.K. Analysis of colorimetry using the CIE-L*a*b* system and the photocatalytic activity of photochromic films. *Materials Research Bulletin*, 105, p.318–321. 2018.

SOARES, L. G. **Correlação entre as propriedades fotocromicas e atividade fotocatalítica dos óxidos de titânio e tungstênio.** 2018. 116p. Tese (Doutorado em Engenharia – Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGE3M/RS, Porto Alegre.

TELOEKEN, A.C. **Efeito da Adição de Polivinilbutiral na Obtenção de filmes de TiO₂ por Dip-Coating, sua Caracterização Microestrutural e Fotoeletrolítica na Produção de Hidrogênio a Partir da Água.** 2015. 105p. Tese (Doutorado em Engenharia – Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGE3M/RS, Porto Alegre.

TIANO, P. C. M. **Cor e colorimetria: minicursos CRQ-IV**, estado de São Paulo, Brasil. 2009.

VON BEZOLD, J. F. W. Ueber das gesetz der farbenmischung und die physiologischen grundfarben. *Annalen der Physik*, 226, p. 221-247, 1873.

DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE FRICCIÓN EN MEDIAS MEDICAS DE COMPRESIÓN

Data de aceite: 10/01/2022

Teresa Ramírez Rodríguez

Instituto Politecnico Nacional -Escuela
Superior de Ingeniería Textil
Ciudad de México

Elvira Cruz Osorio

Instituto Politecnico Nacional -Escuela
Superior de Ingeniería Textil
Ciudad de México

Mónica Cristina Cortés Martínez

Instituto Politecnico Nacional -Escuela
Superior de Ingeniería Textil
Ciudad de México

Martínez Estela Flores Gómez

Instituto Politecnico Nacional - Unidad
Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología
Ciudad de México

José Alberto Cortés Martínez

Instituto Politecnico Nacional -Escuela
Superior de Ingeniería Textil
Ciudad de México

Laura Patricia Sandoval Florín

Instituto Politecnico Nacional -Escuela
Superior de Ingeniería Textil
Ciudad de México

Claudia Hernández Hernández

Instituto Politecnico Nacional -Escuela
Superior de Ingeniería Textil
Ciudad de México

Rocío Garrido Adame

Instituto Politecnico Nacional -Escuela
Superior de Ingeniería Textil
Ciudad de México

RESUMEN: En este trabajo, se evaluaron los coeficientes de fricción estática de medias médicas de ligera y mediana compresión, particularmente se estudiaron las interacciones con distintos materiales, a saber, con madera, aluminio, granito y acrílico. Se analizaron cuatro zonas de la media; la cadera, pierna, pantorrilla y pie, por las características de elaboración del tejido y las compresiones de la media. Los resultados encontrados en las gráficas muestran algunos puntos experimentales desviados de la tendencia, lo cual se atribuye a las características e imperfecciones del tejido. Estos resultados sirven como propiedades físicas de referencia de las medias médicas de mediana compresión para estudios posteriores de degradación.

PALABRAS CLAVE: Medias, compresión, fricción.

ABSTRACT : In this work, the static friction coefficients of light and medium compression medical stockings were evaluated, in particular, interactions with different materials such as wood, aluminium, granite, and acrylic were studied. Four areas of the stocking; the hip, leg, calf, and foot, were analysed to determine the fabric processing characteristics and stocking compressions. The results found in the graphs show some experimental points that deviated from the trend, which is attributed to the characteristics and

imperfections of the fabric. These results serve as reference physical properties of medium compression medical stockings for further degradation studies.

KEYWORDS: Medium, compression, friction.

INTRODUCCIÓN

El uso de las medias médicas de compresión es recomendada por los médicos para prevenir una enfermedad denominada Trombosis Venosa Profunda (TVP), las medias medicas son usadas como un eficaz medio preventivo en pacientes que son sometidos a algún tipo de cirugía o en aquellos pacientes que por alguna razón se encuentran postrados en una cama. Además, la recuperación de los pacientes postquirúrgicos depende en gran medida de los cuidados y precauciones antes, durante y después de la hospitalización, de ahí la relevancia de este tipo de medias.

En general podemos decir que en cirugías, el uso de medias es del orden de una por semana, ya sea por contaminación, o pérdida de compresión la mediana deja de ser útil. Esto trae consigo dos problemáticas, la primera, la contaminación ambiental del desecho de las mismas ya que son elaboradas principalmente de elastano, pero al ser de uso quirúrgico, no pueden volver a reciclarse, lo que genera una huella ambiental no deseada. Además, no existe un estudio de degradación de medias pertinente. Tampoco se conoce el total de desechos que se generan de éstas.

En la encuesta mensual de la industria manufacturera del INEGI. Se puede ver que en promedio se elaboraron 500mil prendas por mes, lo que por año sería 6 millones medias médicas durante los años 2007-2019. En segundo término está la pérdida de compresión de la media lo que implica un uso por un tiempo limitado del orden de una semana. Sin embargo, el cambio de media es solo dictado por el médico, sin un estudio previo. Adicionalmente, en la actualidad no existe una Norma oficial Mexicana que establezca el grado de compresión que debe tener este tipo de medias, por lo que la elaboración puede no ser controlada. Esto puede traer consigo efectos no deseados durante su uso, ya sea por un mayor o menor grado de compresión, provocando afectaciones a los pacientes. Tampoco se tiene un estudio de cómo se va perdiendo la compresibilidad de la media en función del tiempo.

A partir de estas problemáticas es que se tiene el objetivo de estudiar la degradación en este tipo de materiales de tejido de punto. Una de las pruebas físicas para evaluar la calidad de las medias, se encuentra el estudio de la fricción, ya sea estática o dinámica. Ésta permite determinar sus características estructurales que condicionan de forma muy notable su comportamiento durante el uso. En el presente trabajo se presenta la caracterización de los coeficientes de fricción de las medias médicas de mediana compresión. Esto con la finalidad de determinar las características físicas de las medias, antes de que sean sometidas a estudios posteriores de degradación.

TEORÍA

Medias médicas

Las paredes de las venas de las piernas contienen válvulas diminutas que impulsan la sangre hasta el corazón. Si las venas pierden elasticidad y se deforman, éstas válvulas no cierran bien y la sangre, atraída por la fuerza de gravedad, se acumula en las venas provocando que aumenten su tamaño y se forman varices. La insuficiencia venosa crónica (IVC) es un problema de salud que se debe a un mal funcionamiento del sistema circulatorio, que en muchos casos provoca el desarrollo de las varices en las piernas. La insuficiencia venosa crónica es una patología cuya incidencia está incrementando en los últimos años, siendo las mujeres con más alta incidencia, en un ensayo clínico se encontró que de 100 pacientes con varices: 62 eran mujeres y 38 hombres con una edad media de 49 años.

Los síntomas que se presentan en las piernas son la pesadez, hinchazón, edemas, dolor, picor, cansancio, hormigueo, debilidad, y calambres nocturnos que empeoran cuando se está de pie o con el calor. Las medias médicas de compresión tienen un efecto preventivo y terapéutico que ayuda en gran medida a que la circulación sanguínea mejore en las piernas y son recomendadas ante varices, arañas vasculares y alteraciones varicosas durante el embarazo y como un eficaz medio preventivo de una enfermedad llamada Trombosis venosa profunda, durante una cirugía y el postoperatorio. Además, pueden beneficiarse de ellas las personas que por su actividad profesional pasan mucho tiempo de pie o sentadas, o tienen predisposición a retener líquidos o tienen un estilo de vida sedentario, sobrepeso u obesidad. Existen medias médicas con diferentes niveles de compresión que son recomendadas para diferentes etapas de la IVC, la actividad del paciente y del segmento de la extremidad afectada. La siguiente tabla describe las compresiones recomendadas a diferentes síntomas de la enfermedad.

Compresión	Presión (mmHg)	Indicaciones
Ligera	18-24	Es recomendable para mejorar la circulación de las piernas cansadas, prevención de varices en mujeres embarazadas, cuando se presentan arañitas varicosas, cuando se deben cubrir extensas jornadas de pie o sentado, en caso de presenten dolor y cansancio severo en las piernas, y cuando ya aparecen varices de tamaño moderado.
Mediana	22-29	Es recomendable para prevención de Trombosis venosa profunda en pacientes en cirugía, en pacientes de riesgo de insuficiencia venosa que requieren estar de pie, prevención de varices primarias y para tratar la Tromboflebitis.
Fuerte	30-40	Es recomendable para tratar Profilaxis de la úlcera cicatrizada, y varices tronculares.
Extrafuerte	37-49	Para tratar enfermedades venosas más graves y complicaciones, como úlcera estática activa y TVP.

CUADRO I. - Medias médicas de compresión



Figura 1. Compresión gradual

El diseño de las medias, hacen una compresión gradual decreciente, siendo mayor en la zona del tobillo y disminuyendo conforme avanza a lo largo de la pierna, así existen tres puntos de interés importantes de compresión en las medias, a saber, el pie, la pierna, y la cadera, la más importante es la pierna pues se requiere que cumpla con los efectos médicos deseados, pero al mismo tiempo en los otros puntos, no debe ser alta o muy pequeña pues puede traer afectaciones a la circulación, (Ver Fig.1).

Existen de distintas compresiones en función a la patología a tratar, siendo la compresión fuerte y extrafuerte prescrita normalmente por un médico especialista.

La función de las medias médicas de compresión, es comprimir el área de las venas superficiales manteniendo su diámetro pequeño. Las más conocidas en el mercado son las medias medicas anti estrías, estas medias están fabricadas especialmente para facilitar y ayudar al flujo sanguíneo, evitando que la sangre se estacione en las venas, con lo que puede provocar el desarrollo de muchos Trastornos Tromboembólicos. En la Fig. 2 se muestran los mecanismos de acción de las medias de compresión.

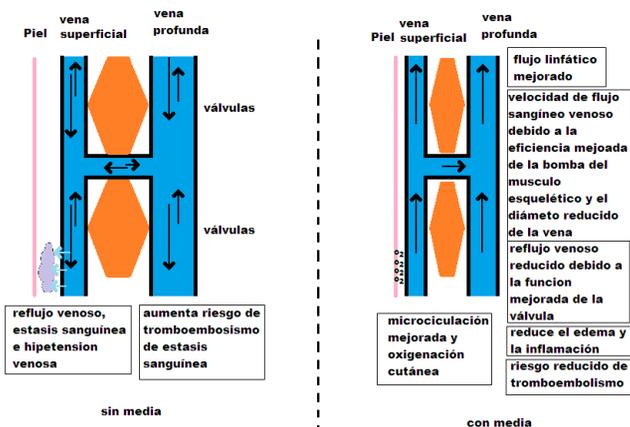


Fig. 2. Los mecanismos de acción de las Medias de compresión graduada.

Las medias de compresión, a veces llamadas medias de várices, aprietan suavemente las piernas de tal forma que promueven el flujo sanguíneo de las piernas hacia el corazón. Las medias de compresión que llegan al muslo o a la cintura ayudan a reducir la acumulación de sangre en las piernas y permiten evitar mareos o caídas al ponerse de pie (hipotensión ortostática). Las medias de compresión que llegan hasta la rodilla ayudan a restringir la hinchazón por acumulación de líquidos en la parte inferior de las piernas y sirven también para prevenir úlceras venosas o el desarrollo de coágulos sanguíneos en las piernas, especialmente cuando se las usa después de una cirugía o de haber estado inactivo durante un tiempo. Además, las medias de compresión ayudan a reducir el dolor provocado por las venas brindando un beneficio terapéutico, con el mínimo riesgo de efectos secundarios.

CONCEPTOS DE FRICCIÓN

A la fuerza de fricción que experimentan dos superficies en contacto en movimiento relativo se le conoce como fuerza de fricción dinámica y a la fuerza que se opone al inicio del deslizamiento se llama fuerza de fricción estática. La fuerza de fricción se debe a las imperfecciones entre las superficies en contacto [10], inclusive a nivel atómico y molecular, de ahí que la fuerza electromagnética tome relevancia por lo que es común que efectos triboeléctricos tengan origen durante las pruebas de fricción. La teoría para determinar los coeficientes de fricción es bien conocida, por lo que solo se explicará brevemente.

Considere un bloque en reposo sobre una superficie horizontal, donde existe una fuerza de tensión (F_s), una fuerza normal (N) y que es igual al peso (W) del objeto ya que el sistema está en equilibrio (Ver Fig. 4), se sabe que,

$$F_s \leq \mu_s \cdot N \quad (1)$$

Donde μ_s corresponde al coeficiente de fricción estática. La igualdad se cumple cuando la fuerza de fricción alcanza su valor máximo ($F_s \text{ máx.}$) que es en el punto antes de iniciar el movimiento. Esta situación está representada por (2),

$$F_s \text{ máx.} = \mu_s \cdot N \quad (2)$$

Esta expresión es la que se tomará en cuenta para determinar los coeficientes de fricción en el presente trabajo.

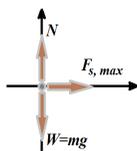


Fig. 4. Diagrama de cuerpo libre de un objeto de masa m en equilibrio bajo la acción de una fuerza de tensión.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se analizaron cuatro partes diferentes de la media médica, a saber, la cadera, pierna, pantorrilla y pie. Para ello, se tomó un trozo de cada tela de la medida de aproximadamente 18 cm x 12 cm. Posteriormente, se colocaron en un soporte para lijas (sapo) que fue adaptado para incrementar la carga. Una vez insertadas las telas se determinó su masa inicial del soporte y la tela empleando una báscula digital.

Se realizaron experimentos fricción con ayuda de un dinamómetro de 10 N y un conjunto de masas, se empezó a medir la fuerza máxima que se necesita antes de que inicie el movimiento. En la Fig. 5 ilustra la realización del experimento. Se fue cambiando las superficies de fricción, entre ellas se usaron: madera, aluminio, acrílico sólido y granito.

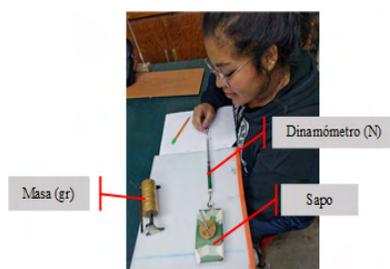


Fig. 5. Proceso experimental. Fricción en tela - acrílico sólido

RESUMEN DE RESULTADOS

Los datos experimentales se ajustaron a una ecuación lineal $y=mx+b$. Donde “ y ” corresponde a la fuerza de fricción máxima y “ x ” es la fuerza normal. Comparando con (2), se tiene que la pendiente de la ecuación corresponde con el coeficiente de fricción, en la tabla II se muestra un resumen de los coeficientes de fricción obtenidos para cada sección de la media de compresión y las diferentes superficies utilizadas. La variación en el coeficiente de fricción de las distintas zonas de la media, son el resultado del tipo de tejido que se tiene en cada zona estudiada de la media y del tipo de superficie donde se aloja, se puede ver que una correlación no fue posible identificar con respecto a las zonas de la media de compresión.

Superficie	Coeficiente de fricción			
	Cadera	Pierna	Pantorrilla	Pie
Madera	0.3959	0.3240	0.2878	0.2689
Acrílico	0.3436	0.2860	0.2839	0.3827
Aluminio	0.3959	0.2946	0.2122	0.2799
Granito	0.2314	0.2702	0.2434	0.2145

CUADRO II. Medidas de compresión ligera

Superficie	Coeficiente de fricción			
	Cadera	Pierna	Pantorrilla	Pie
Madera	0.3607	0.3407	0.2849	0.3268
Acrílico	0.2181	0.4334	0.3213	0.4384
Aluminio	0.422	0.3921	0.2949	0.3462
Granito	0.2039	0.2844	0.2508	0.2657

CUADRO III. Medidas de compresión mediana

A continuación, se presentan las Figs.6-8 que corresponden solo a un conjunto de gráficas representativas de los experimentos realizados para obtener los coeficientes de fricción con algunas de las superficies, además se incluyen los ajustes realizados. El comportamiento encontrado fue lineal como era de esperarse. Sin embargo, se observaron algunos puntos fuera de la tendencia, lo cual se atribuye a las características del tejido e imperfecciones del mismo. El resultado obtenido a partir del análisis de las Cuadros I y II, de la linealidad muestra que carece de importancia el área de la superficie de contacto como era de esperarse, cosa que no ocurre en otro tipo de tejidos, donde el tejido tiene alguna orientación de preferencia como en el trabajo de Pruebas de fricción en tejido plano de mezclilla citado en referencias.

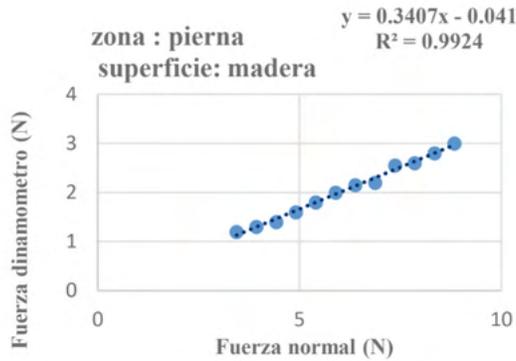


Fig. 6 Gráfica de fuerza de fricción estática máxima vs fuerza normal para la sección de media perteneciente a la pierna en superficie de madera Compresión mediana.

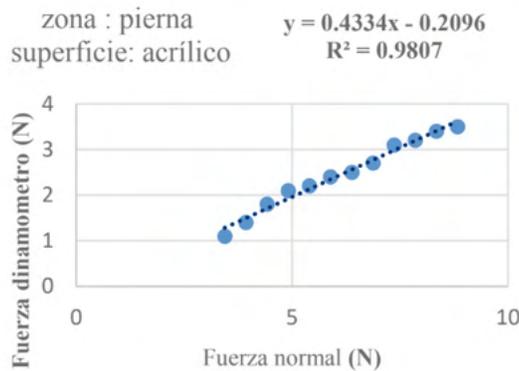


Fig. 7 Gráfica de fuerza de fricción estática máxima vs fuerza normal para la sección de media perteneciente a la pierna en superficie de acrílico. Compresión mediana

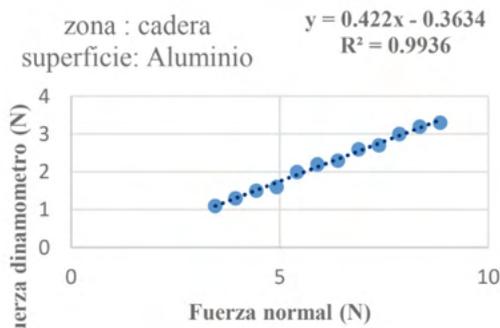


Fig.8 Gráfica de fuerza de fricción estática máxima vs fuerza normal para la sección de media perteneciente a la cadera en superficie de Aluminio. Compresión mediana

Algo particularmente interesante se observa en las gráficas de pierna y pantorrilla, lo cual fue más evidente en los Cuadros I y II es que uno esperaría que ambas zonas tuvieran propiedades muy similares, pues en lo general esta zona es la más importante

debido a que es donde se trabaja la compresión, lo que muestra las diferencias que pueden tenerse en este tejido y como se comentó pudiera traer repercusiones particularmente en la compresión. Sin embargo, más pruebas físicas como pruebas de reventamiento deben de realizarse en estas medias de compresión para confirmar estos resultados.

CONCLUSIONES

Se analizó la determinación de los coeficientes de fricción de medias médicas de ligera y mediana compresión. Se analizaron cuatro zonas, a saber, la cadera, pierna, pantorrilla y pie, por las distintas compresiones que pudieran tener principalmente, la sección de la cadera y el pie. Se observaron algunos puntos experimentales fuera de la tendencia esperada en las gráficas, lo cual se atribuye a las características e imperfecciones del tejido. Se encontró que en las superficies propuestas en el presente trabajo, el coeficiente de fricción mayor fue la madera, acrílico y el aluminio notando que estos materiales, son usado en las sillas de ruedas, sillas de madera, donde se realiza más la fricción cualitativa y el desgaste en la media de compresión ligera fue más notorio ya que hubo desgarres en ciertos puntos de la media en donde el tejido empezó a deshilarse.

Estos resultados sirven como propiedades físicas de referencia de las medias médicas de ligera y mediana compresión para estudios posteriores de degradación.

REFERENCIAS

Blog de ortopedia de ortoweb, "Las medias de compresión e insuficiencia venosa", referencia electrónica: <http://www.ortoweb.com/blogortopedia/las-medias-de-compresion-e-insuficiencia-venosa/>.

CMAJ-JAMC "Los mecanismos de acción de las medias de compresión graduadas", referencia electrónica:

Edith Cortez Martínez, "Pruebas de Fricción en tejido plano de mezclilla", XXIIRNAFM077, XXII Reunión Nacional Académica de Física y Matemáticas, 2018.

Iborra-OrtegaE.Barjau-UrreaR.Vila-CollIH.Ballón-CarazasM.A.Cairols-Castellote, "Estudio comparativo de dos técnicas quirúrgicas en el tratamiento de las varices de las extremidades inferiores: resultados tras cinco años de seguimiento" *Angiología* Volume 58, Issue 6, 2006, Pages 459-468.

INEGI, Encuesta Mensual de la Industria Manufacturera, referencia electrónica: Instituto Nacional de Estadística y Geografía, Sistema de Clasificación Industrial de América del Norte, México 2018, SCIAN México 2018-Clasificación Industrial Internacional Uniforme Rev. 4.

MedinePlus "Medias de compresión", referencia electrónica: <https://medlineplus.gov/spanish/ency/patientinstructions/000597.htm> fecha de consulta diciembre de 2018.

White, H, "Física Moderna" 5th ed. Nueva York, E.U.A Editorial Limusa, 1994, pp. 135–138.

ESTUDO DA INFLUENCIA DA MASSA DE ESCÓRIA E DO BANHO NA DESFOSFORAÇÃO DE FERRO GUSA ATRAVÉS DE TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

Data de aceite: 10/01/2022

Anna Paula Littig Berger

Engenheira Metalurgista e Mestranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Daniela Bahiense de Oliveira

Graduanda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Cynara Christ Klippel

Engenheira Metalurgista e Mestranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Camila Santos Scopel

Graduanda em Engenharia Metalúrgica, Instituto Federal do Espírito Santo Vitória, ES, Brasil

Felipe Faridn Grillo

Prof. Dr. do Instituto Federal do Espírito Santo, IFES, dos cursos de graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

José Roberto de Oliveira

Prof. Dr. do Instituto Federal do Espírito Santo, IFES, dos cursos de graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

RESUMO: A remoção do fósforo através do processo de desfosforação do ferro-gusa tem sido cada vez mais relevante, devido a influência que exerce de forma prejudicial as propriedades do aço e devido a extensão do cenário de escassez

de minérios com menor teores de fósforo. Este trabalho tem como objetivo a avaliação termodinâmica computacional de misturas a base de dolomita e finos de minério utilizadas no processo de desfosforação realizado em panela para o refino do ferro-gusa. Foi utilizado o software Factsage para avaliação termodinâmica, tendo este se mostrado eficaz na determinação da concentração de fósforo de equilíbrio no metal, fases presentes e temperatura de fusão das misturas.

PALAVRAS-CHAVE: Pré-tratamento de Ferro-Gusa; Desfosforação; Termodinâmica Computacional.

STUDY OF THE INFLUENCE OF SLAG AND BATH MASS ON HOT METAL DEPHOSPHORATION USING COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS

ABSTRACT: The removal of phosphorus through hot metal dephosphorization process has been increasingly important, since the injurious influences of phosphorus on the properties of steel and due the cenary extension of scarce ore with lower phosphorus. This work aims to computational thermodynamic evaluation of mixtures based on dolomite and ore fines used in the process of pot hot metal dephosphorization. It was used the FactSage software for thermodynamic evaluation, since it has showed effective in determining the equilibrium phosphorus concentration in the metal, present phases, and melting temperature of the mixtures.

KEYWORDS: Hot metal; Pre-treatment; Dephosphorization; Computational Thermodynamics.

1 | INTRODUÇÃO

Inúmeras modificações e avanços tecnológicos foram e tem sido feitos a fim de aprimorar o processo de fabricação de aço para obtê-lo com maior limpidez, com velocidade de produção e o menor custo possível.¹

A presença de fósforo no metal afeta adversamente algumas propriedades do aço como a tenacidade e a resistência. Além disso, a presença de fósforo causa a segregação intergranular durante o lingotamento contínuo e deteriora a ductilidade e resistência de produtos como tubos, aços criogênicos e placas de vasos de pressão².

A etapa de desfosforação de ferro-gusa pode ser realizada no carro torpedo, na panela de transferência de gusa ou até mesmo em um convertedor específico para este fim. Quando a DeP é realizada no convertedor, esta ocorre sem que haja uma redução do teor de carbono, e com duas etapas de vazamento de escória. Este procedimento é o que confere melhores resultado na DeP.¹

Empresas ao redor do mundo implantaram e tem desenvolvido tecnologias de pré-tratamento de ferro-gusa. Entretanto, cada empresa adota um sistema de pré-tratamento adequado aos seus equipamentos existentes, layout e condições operacionais, onde as etapas de dessiliciação, dessulfuração e desfosforação são realizadas em equipamentos específicos para estes processos.

Algumas usinas japonesas já incorporaram etapas para redução do silício e do fósforo como operações de refino prévio do ferro-gusa, assim como a Siderúrgica Ibirapu.

Com as exigências de teores de fósforo nos aços cada vez menores, e os teores de fósforo nos minérios de ferro cada vez maiores, os processos de desfosforação (DeP) de ferro-gusa ganham cada vez mais força.

Existem diferentes parâmetros da literatura para se avaliar termodinamicamente o processo de desfosforação de ferro-gusa, tais como o coeficiente de partição do fósforo (L_p), a capacidade de fosfato (C_p) e a basicidade ótica (Λ).

Por definição o coeficiente de partição do fósforo (L_p) é a razão no equilíbrio da porcentagem de fósforo presente na escória ($\%P_{eq}$) e a porcentagem de fósforo presente no metal [$\%P_{eq}$], conforme a equação 1.

$$L_p = \frac{(\%P_{eq})}{[\%P_{eq}]} \quad (1)$$

Entretanto a reação de desfosforação ocorre na interface metal e escória e não ocorre no equilíbrio, dificultando a real medição desses valores. Por isso vários autores estudaram e definiram empiricamente equações que pudessem medir os valores do coeficiente de partição do fósforo, que podem ser visualizados na Tabela 1.

Autor	Modelo
Young	$\log Cp = -18,184 + 35,84 \cdot A - 22,35 \cdot A^2 + \frac{22.930 \cdot A}{T} - 0,06257 \cdot \%FeO - 0,04256 \cdot \%MnO + 0,359 \cdot \%P_2O_5^{0,3}$
Healy	$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = \frac{22.350}{T} + 0,08 \cdot (\%CaO) + 2,5 \cdot \log(\%Fe_{total}) - 16$
Suito e Inoue	$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = 0,072[(\%CaO) + 0,3 \cdot (\%MgO)] + 2,5 \cdot \log(\%Fe_{total}) + \frac{11.570}{T} - 10,52$
Turkdogan	$\log(\gamma_{P_2O_5}) = -1,12 \cdot (22 \cdot N_{CaO} + 15 \cdot N_{MgO} + 13 \cdot N_{MnO} + 12 \cdot N_{FeO} - 2 \cdot N_{SiO_2}) - \frac{42000}{T} + 23,58$

Tabela 1. Modelos termodinâmicos da literatura utilizados.

A remoção do fósforo do metal e a conseqüente fixação do óxido formado na escória dependem da atividade do P_2O_5 na escória, sendo esta em função da composição química e temperatura. Quanto maior a concentração de P_2O_5 na escória, maior será a concentração de fósforo no metal, conforme equação 2. Sendo $N_{P_2O_5}$ a fração molar do composto.

A concentração de P_2O_5 na escória está diretamente relacionada a sua atividade na mesma, conforme é mostrado a seguir.

Turkdogan (1996) descreve a variação do coeficiente de atividade do P_2O_5 com a temperatura e composição da escória em uma relação empírica, mostrada na Tabela 1.

$$a_{P_2O_5} = N_{P_2O_5} \cdot \gamma_{P_2O_5} \quad (2)$$

A basicidade de cada óxido é calculada em função da eletronegatividade de Pauling e a basicidade teórica da escória é dada pela média ponderada das contribuições individuais, através da fração molar, conforme Equação 3 e Equação 4:

$$\Delta_i = \frac{0,74}{(X-0,26)} \quad (3)$$

$$\Lambda_{esc} = \sum \Delta_i N \quad (4)$$

Onde X é a eletronegatividade de Pauling, N fração molar do óxido ou fluoreto na escória, Δ_i basicidade de cada óxido e Λ_{esc} basicidade da escória.

O Fator de Desfosforação (F_{DeP}) correlaciona as informações obtidas através das simulações computacionais e a eficiência encontrada na prática, levando em consideração a fração de fase líquida formada na escória na temperatura de 1400°C, a atividade do CaO e a atividade do FeO. Este fator é definido conforme a equação 5, onde a %Líquido/100 e a %Sólido/100 podem ser representadas também como $N_{Líquido}$ e $N_{Sólido}$ (fração mássica de líquido e fração mássica de sólido), respectivamente.

$$Fator_{DeP} = a_{CaO} + a_{FeO} + (N_{Líquido} - N_{Sólido}) \quad (5)$$

Cada vez mais se torna necessário, tendo em vista as características das reações de desfosforação do ferro-gusa, as simulações de melhores adições e das condições termodinâmicas favoráveis a essas reações. Essas simulações contribuem de forma a diminuir número de testes experimentais e do tempo gasto para a análise de misturas aplicadas ao pré-tratamento de ferro-gusa, tendo como conseqüência uma redução de

custos.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do presente trabalho foram realizadas as seguintes etapas:

- Caracterização dos materiais usados nas corridas preliminares da Siderúrgica de Ibiráçu;
- Composição da mistura;
- Realização dos cálculos termodinâmicos;
- Avaliação das misturas através dos softwares de termodinâmica computacional.

2.1 Caracterização dos Materiais

Como base para o início dos estudos e aplicação dos conceitos técnicos foram feitas corridas com o procedimento padrão da Siderúrgica de Ibiráçu.

Ao término da redução do minério de ferro no alto forno, o ferro-gusa é vazado do para panela, onde será realizado o processo de desfosforação. Nesta etapa realiza-se uma primeira separação da escória do ferro-gusa.

Após o canal de corrida o ferro-gusa é vazado na panela de tratamento. No início do vazamento começa a injeção de nitrogênio pela parte inferior da panela. Quando o ferro-gusa cobre todo o fundo da panela, é iniciada a adição de mistura desfosforante. Essa mistura desfosforante é composta de uma relação mássica de 1:1 de dolomita e finos de minério de ferro.

Corrida	Massa desfosforante (kg)	Massa de gusa (kg)
M1	1250	19280
M2	1250	19820
M3	1000	16950
M4	1000	23440
M5	750	19650
M6	750	23470
M7	1000	20490
M8	500	24320
M9	750	22110
M10	750	22040
M11	500	21860
M12	750	19730

Tabela 2. Massa de desfosforante e massa de gusa utilizadas.

Após o término do carregamento do ferro-gusa na panela, inicia-se o sopro de oxigênio. Posteriormente ao término do sopro de oxigênio, a lança é retirada, e em seguida uma amostra do ferro-gusa é coletada para análise química.

Após iniciado o basculamento da panela para o vazamento do ferro-gusa tratado na máquina de moldar, uma amostra do ferro-gusa é coletada para análise química, e durante o vazamento é retirado à escória. A temperatura do processo se manteve em torno de 1370° C.

Após a verificação dos procedimentos executados para o pré-tratamento da Siderúrgica de Ibirajú, foram coletadas amostras de 12 corridas, com as análises dos teores de Si, Mn, P, S e C antes do pré tratamento na panela e após. Estes resultados estão apresentados na Tabela 3.

Corrida	%Si		%Mn		%P		%S		%C	
	inicial	final								
M1	0,22	0,05	0,066	0,018	0,076	0,023	0,019	0,008	4,37	4,31
M2	0,2	0,07	0,06	0,026	0,074	0,027	0,014	0,008	4,35	4,39
M3	0,18	0,06	0,064	0,013	0,077	0,027	0,017	0,01	4,38	4,45
M4	0,14	0,07	0,053	0,013	0,073	0,024	0,019	0,008	4,32	4,38
M5	0,16	0,05	0,06	0,013	0,07	0,027	0,022	0,01	4,39	4,35
M6	0,1	0,06	0,065	0,009	0,076	0,03	0,017	0,008	4,36	4,49
M7	0,08	0,08	0,048	0,009	0,078	0,024	0,014	0,006	4,3	4,37
M8	0,15	0,08	0,055	0,026	0,075	0,03	0,017	0,006	4,38	4,2
M9	0,16	0,05	0,05	0,026	0,072	0,034	0,014	0,01	4,34	4,25
M10	0,23	0,06	0,066	0,018	0,071	0,032	0,01	0,008	4,38	4,39
M11	0,2	0,08	0,062	0,031	0,078	0,046	0,017	0,01	4,35	4,42
M12	0,22	0,08	0,066	0,031	0,074	0,038	0,01	0,006	4,34	4,4

Tabela 3. Análise das corridas preliminares antes e após do tratamento

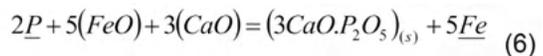
2.2 Caracterização das Misturas

No presente trabalho como a mistura usada foi na proporção de 1:1 entre a dolomita e os finos de minério, foi criada a Tabela 4 que mostra a composição da mistura, quando usado dolomita já no banho, ou seja, considerando as calcinações.

COMPONENTE	% Componente no banho
FeO	65,98%
CaO	19,99%
MgO	8,27%
SiO ₂	1,89%
Al ₂ O ₃	0,48%
P	0,007%
Mn	0,015%
TiO ₂	0,04%
PPC	0,045%
H ₂ O	1,22%
Outros	2,04%

Tabela 4. Composição da mistura no banho

Os resultados apresentados na Tabela 4, se mostram propícios ao processo de desfosforação apresentado pela Equação 6, devido aos teores de FeO e CaO aferidos.



Foi utilizado o software Factsage para determinar a quantidade de líquido e fases sólidas formadas nas misturas propostas no presente trabalho.

Foram utilizados os bancos de dados FactPS e FtOxid disponíveis nesse software. O primeiro atua na determinação dos compostos sólidos formados e o segundo atua na avaliação dos compostos formados na fase líquida da mistura/escória. Foram usados Pure Solids e Slag? do sub-banco de dados existente.

2.3 Determinação das condições de equilíbrio termodinâmico da reação de desfosforação

Foi utilizado o software Factsage para avaliar as condições de equilíbrio termodinâmico da reação de desfosforação. O banco de dados do software em questão utilizado para determinar as condições de equilíbrio do ferro-gusa foi o FSstel. Os bancos de dados FactPS e FtOxid atuaram na determinação das fases formadas na escória gerada no equilíbrio termodinâmico.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação da eficiência da desfosforação através das misturas iniciais

Para uma verificação dos resultados apresentados na Tabela 3 foi criada a Figura 1, a qual mostra para cada um dos parâmetros analisados (P, Si, S e Mn), seu comportamento

em relação ao tratamento em panela.

As Figuras 1 e 2 apresentam os valores da fração mássica inicial e final dos elementos analisados. Para se obter estes valores foi feito uma média aritmética das frações dos componentes para cada grupo de massa de desfosforante utilizada (500, 750, 1000 e 1250 kg), e foi desconsiderado a massa de gusa.

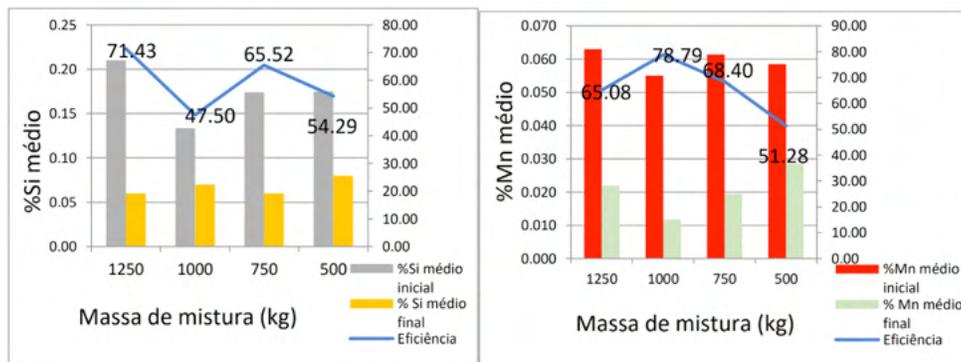


Figura 1. Redução média dos teores de (a) Si e (b) Mn em relação a massa de desfosforante aplicada.

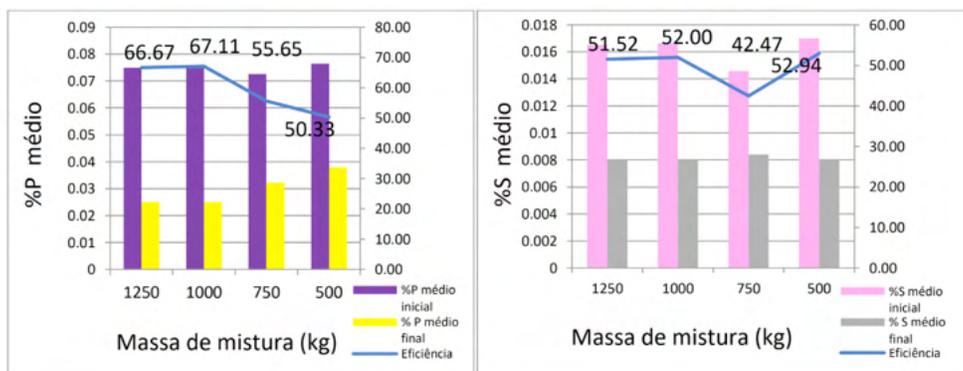


Figura 2. Redução média dos teores de (a) P e (b) S em relação a massa de desfosforante aplicada.

Pode-se observar pelas Figuras 1 e 2 que as massas de mistura de 1000 kg e 1250 kg apresentaram bons resultados de redução média dos teores de Si, Mn, P e S.

Em análise preliminar destes dados, pode-se concluir inicialmente que a massa ideal de desfosforante estaria entre 1000 e 1250 kg, e para melhor análise foi criada a Tabela 5.

Corrida	Desfosforante (kg)	Gusa (kg)	Massa de DeP/ Massa de gusa (kg/ton)	$\eta\%$
8	500	24.320	20,56	60
11	500	21.860	22,87	41,03
12	750	19.730	25,34	51,35
6	750	23.470	31,96	60,53
9	750	22.110	33,92	52,78
10	750	22.040	34,03	54,93
5	750	19.650	38,17	61,43
4	1000	23.440	42,66	67,12
7	1000	20.490	48,8	69,23
3	1000	16.950	59,00	64,94
2	1250	19.820	63,07	63,51
1	1250	19.280	64,83	69,74

Tabela 5. Dados das corridas

A Figura 3 apresenta o comportamento dos teores de P, Si, S e MN no metal em relação a massa de desfosforante por tonelada de gusa aplicada na corrida.

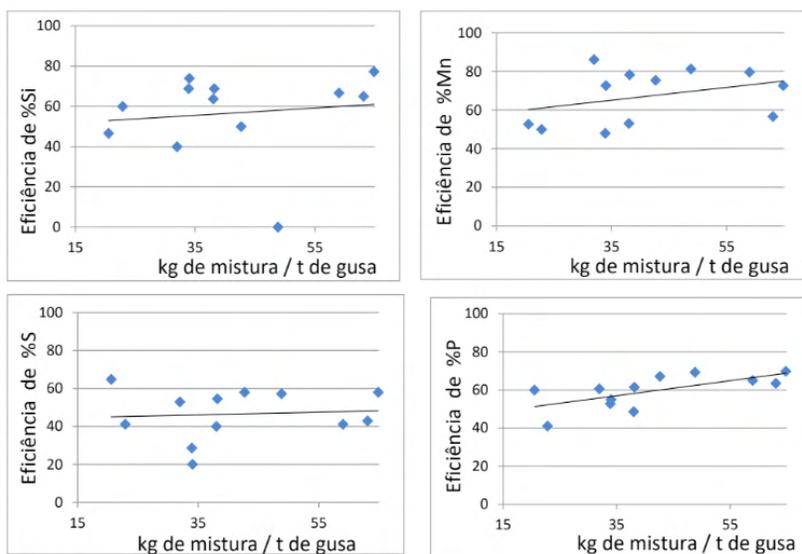


Figura 3. P, Si, S e MN no metal em relação à massa de desfosforante por tonelada de gusa para as corridas.

Observa-se que na Figura 3 o comportamento do teor de P, Si e Mn final no metal em

relação à massa de desfosforante por tonelada de gusa aplicado na corrida, na qual verifica-se uma tendência de maior eficiência quando aumentamos a massa de desfosforante em relação à massa de gusa.

Para o S não se verifica esta tendência tão acentuada de maior ou menor eficiência quando aumentamos a massa de desfosforante em relação à massa de gusa, o que pode ser resultado da falta de controle da temperatura em cada corrida.

3.2 Avaliação termodinâmica com modelos literários

A análise termodinâmica da desfosforação do ferro-gusa foi feita através dos modelos apresentados na Introdução, sendo a basicidade ótica, a capacidade de fosfato e o coeficiente de partição do fósforo. A capacidade de fosfato foi calculada a partir do modelo de Young (1991), o coeficiente de partição do fósforo foi calculado a partir dos modelos de Healy (1970) e Suito e Inoue (2006), e o coeficiente de atividade do P_2O_5 pelo modelo de Turkdogan (2000).

Λ	log (CP) Young	Log (LP) Healy	Log (LP) Suito	γP_2O_5
0,663	0,873	3,477	2,415	7,18E-19

Tabela 6. Condições termodinâmicas do processo de desfosforação

Devido ao fato de que as misturas possuem a mesma composição, os valores dos parâmetros acima calculados são iguais para M1 a M12 independente da massa da mistura desfosforante, uma vez que esses parâmetros levam em consideração fração molar ou porcentagem dos componentes da mistura.

Contudo através da literatura observa-se que esses parâmetros não são precisos para prever a eficiência do processo de desfosforação uma vez que se tratam do equilíbrio termodinâmico. E a partir dos dados apresentados na Tabela 6, não é possível relacionar diretamente a eficiência do processo de desfosforação com o aumento da basicidade ótica, a diminuição do coeficiente de atividade do P_2O_5 , o aumento da capacidade de fosfato ou ainda do coeficiente de partição de fósforo da escória final.

De acordo com a literatura, quanto maior o coeficiente de partição, maior a eficiência do processo. Os valores encontrados não se mostram bons para melhor eficiência do processo de desfosforação quando comparados com a literatura. [1]

A equação 2 mostra que quanto menor o coeficiente de atividade de P_2O_5 , menor será sua atividade e, assim, menor será a concentração de fósforo no metal. Da literatura, pode-se observar então que o valor obtido de coeficiente de P_2O_5 para as misturas é um bom valor. [1]

3.3 Avaliação através da Termodinâmica computacional

Por meio do software FactSage, foi determinado as condições de equilíbrio do metal e das escórias assim como as possíveis fases presentes para cada uma das misturas, sendo os resultados apresentados na Tabela 4 e Tabela 5. Foi calculado o Fator de Desfosforação pela equação 5.

Corrida	Mass de desfosforante (kg)	Massa de gusa (kg)	Desf./gusa (kg/t)	Pinicial	Pfinal	%Peq	$\eta\%$
M2	1250	19280	64,83	0,076	0,023	8,88E-05	69,74
M3	1000	20490	61,01	0,078	0,024	5,20E-05	69,23
M7	1000	23440	42,66	0,073	0,024	7,54E-05	67,12
M4	1000	16950	59,00	0,077	0,027	1,00E-04	64,94
M1	1250	19820	37,84	0,074	0,027	7,94E-05	63,51
M12	750	19650	38,17	0,07	0,027	1,46E-04	61,43
M6	750	23470	42,61	0,076	0,03	8,30E-05	60,53
M8	500	24320	20,56	0,075	0,03	7,31E-04	60
M10	750	22040	34,03	0,071	0,032	3,67E-04	54,93
M9	750	22110	33,92	0,072	0,034	1,53E-04	52,78
M5	750	19730	25,34	0,074	0,038	3,39E-04	48,65
M11	500	21860	34,31	0,078	0,046	1,12E-02	41,03

Tabela 7. Dados fornecidos pelo Software Factsage.

%Líquido	%Sólido	aCaO	aFeO	F DeP
94,11	5,89	0,316	0,645	2,31

Tabela 8. Dados das fases presentes no equilíbrio

Pode-se observar através da Tabela 7 que as misturas desfosforantes que apresentaram melhor eficiência de desfosforação foram as misturas M2 e M3, com valores de 69,74% e 69,23% respectivamente. Essas misturas desfosforantes tem massa de 1250kg e 1000kg, as maiores massas de misturas usadas no presente trabalho, o que é um indicativo de que maiores massa de desfosforante favorecem melhor eficiência do processo.

A simulação mostrou uma porcentagem de líquido de 94,11% e atividade de wustita de 0,645, valores aceitáveis para melhores eficiências de desfosforação quando atividade de CaO seja igual a 1 e se mantenha por todo o processo. Entretanto não houve a formação de CaO sólido, influenciando de forma prejudicial o valor do Fator de Desfosforação, uma vez que sua formação é importante para que mantenha a escória líquida saturada em CaO

até o fim do processo. Somente formou-se a seguinte fase sólida: MgO periclase conforme a porcentagem de sólido indicada na Tabela 8.

De acordo com os valores de Fator de Desfosforação encontrados na literatura, o valor obtido para as misturas usadas no presente trabalho é menor. Isso é um indicativo de que a composição das misturas de desfosforantes utilizadas neste trabalho podem ser reavaliadas visando melhor valor para o Fator de Desfosforação, logo, maior eficiência do processo de desfosforação.

Algumas relações podem ser avaliadas a partir da Tabela 7, conforme visualizado nas Figuras 4 (a), (b), (c).

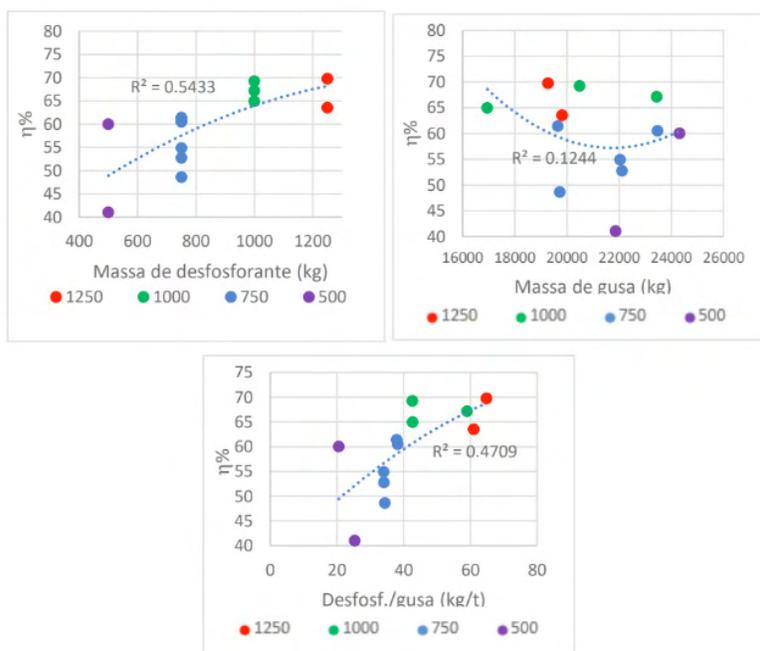


Figura 4. Relação entre a eficiência e (a) massa de desfosforante, (b) massa de desfosforante, (c) razão massa de desfosforante e massa de gusa.

De acordo com a Figura 4 (a) observa-se que as misturas desfosforantes com maior massa (1000 kg e 1250 kg), M2 e M3 respectivamente, apresentaram melhor eficiência de desfosforação. A partir da Figura 4 (b) pode-se analisar que a massa de gusa não atua como um bom indicativo de eficiência do processo de desfosforação quando como um parâmetro isolado, uma vez que para melhores valores de eficiência de desfosforação há grande variação das massas de gusa. Todavia a Figura 4 (c) apresenta uma boa relação entre a eficiência do processo e a razão entre a massa de desfosforante e massa de gusa para as misturas de desfosforante de 1000 kg e 1250 kg (M1, M2, M3, M4, M7). Verifica-se uma tendência de maior eficiência de desfosforação quando há um aumento da razão de

massa de desfosforante e massa de gusa, de forma que ambos os parâmetros devem ser analisados juntos visando um ponto ótimo para eficiência do processo desfosforante.

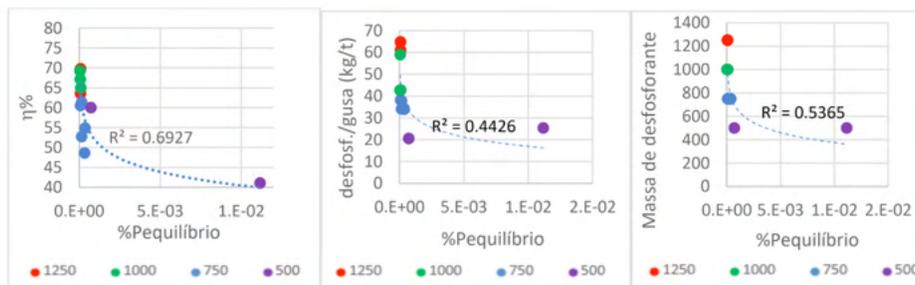


Figura 5. Relação entre a porcentagem de fósforo de equilíbrio e (a) a eficiência, (b) razão massa de desfosforante e massa de gusa e (c) massa de desfosforante.

As misturas desfosforantes M3 e M2 com maiores massas, 1000kg e 1250kg respectivamente, e que obtiveram as melhores eficiências de desfosforação foram as que apresentaram os menores valores encontrados de fósforo de equilíbrio conforme pode ser visualizado na Figura 5 (a), (b) e (c).

Da Figura 5 (a), pode-se analisar que para a mistura de desfosforante M11 cuja eficiência de desfosforação foi de 41,026%, o menor valor dentre as misturas usadas no presente trabalho, o fósforo de equilíbrio foi aproximadamente 200 vezes maior que o da mistura de desfosforante M3 cujo valor de fósforo de equilíbrio foi o menor obtido, e aproximadamente 125 vezes maior que o da mistura desfosforante M2, a qual apresentou melhor eficiência de desfosforação.

Apartir da Figura 5 (b) observa-se que a mistura M8 cuja razão massa de desfosforante e massa de gusa foi a menor, o fósforo de equilíbrio obtido foi aproximadamente 8 vezes maior que o da mistura de desfosforante M2, tendo a mistura M2 valores de razão de massa de desfosforante e massa de gusa 3 vezes maior que M8, e a eficiência de desfosforação para M2 foi o melhor obtido. Por essa figura, observa-se que as misturas com menor fósforo de equilíbrio obtidos, foram as misturas que apresentaram a razão de massa de desfosforante e massa de gusa entre 60 a 40 kg.

Através da figura 5 (c) avalia-se que as misturas com maiores valores de massa de desfosforante utilizados permitiram obter menores valores de fósforo de equilíbrio.

4 | CONCLUSÃO

Considerando os objetivos propostos neste trabalho em paralelo aos resultados obtidos, pôde-se chegar as seguintes conclusões:

- Verificou-se uma tendência de maior eficiência de desfosforação quando há um

aumento da razão de massa de desfosforante e massa de gusa;

- Os parâmetros termodinâmicos calculados, coeficiente de partição do fósforo (L_p), capacidade de fosfato (C_p) e basicidade ótica (Λ) não são precisos para prever a eficiência do processo de desfosforação uma vez que se tratam do equilíbrio termodinâmico;
- De acordo com os valores de Fator de Desfosforação encontrados na literatura, o valor obtido para as misturas usadas no presente trabalho é menor. O que pode ser explicado pelo fato de que não houve a formação de CaO sólido, influenciando de forma prejudicial o valor do Fator de Desfosforação;
- As misturas desfosforantes com maiores massas (1000 e 1250kg) e que obtiveram as melhores eficiências de desfosforação foram as que apresentaram os menores valores encontrados de fósforo de equilíbrio;
- A massa ideal de desfosforante para o processo analisado estaria entre 1000kg e 1250 kg uma vez que foi observado melhores valores de redução do teor de P.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ pela bolsa de iniciação científica do Edital PRPPG 05/2015.

REFERÊNCIAS

- 1 BROSEGHINI, F.C. Utilização da termodinâmica computacional no estudo da desfosforação de ferro-gusa por escórias do Sistema CaO-FeO. Dissertação de mestrado. Instituto Federal Espírito Santo – IFES, 2015.
- 2 MUKHERJEE, T.; CHATTERJEE, A. Production of low phosphorus steels from high phosphorus Indian hot metal: Experience at Tata Steel. Bulletin of Material Science, n. 6, v. 19, p. 893-903, 1996.
- 3 CAMPOS, V. F. Curso sobre Pré-refino de Ferro-Gusa. 1. ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1984. 31p.
- 4 TURKDOGAN, E.T. Fundamentals of Steelmaking. 1. ed. London: The Institute of Materials, 1996. 331p.
- 5 HEALY, G. A New Look at Phosphorus Distribution. Journal of the Iron and Steel Institute, n. 6, v. 208, p. 664-668, 1970.
- 6 WEI, P.; SANO, M.; HIRASAWA, M.; MORI, K. Kinetics of Phosphorus Transfer between Iron Oxide Containing Slag and Molten Iron of High Carbon Concentration under Ar-O₂ Atmosphere. ISIJ International, n. 4, v. 33, p. 479-487, 1993.
- 7 HINO, Y.; KIKUCHI, N.; NABESHINA, S.; TAKEUCHI, S. Effect of iron oxide feeding rate and hot metal temperature on dephosphorization rate in torpedo car. ISIJ International, 827-834, 2005.
- 8 SAMPAIO, R. A. Utilização dos softwares de termodinâmica computacional no estudo das etapas de pré-tratamento do ferro-gusa. Dissertação de Mestrado. Instituto Federal Espírito Santo – IFES, 2014.

INIBIDORES DE CORROSÃO DA LINHA VERDE: UMA REVISÃO DA LITERATURA

Data de aceite: 10/01/2022

Daniel Victor Carlos de Noronha

Universidade Federal Rural do Semi-Árido
(UFERSA)
Mossoro-RN
<http://lattes.cnpq.br/8155270698426931>

Jardel Dantas da Cunha

Universidade Federal Rural do Semi-Árido
(UFERSA)
Mossoró-RN
<http://lattes.cnpq.br/3658783471840574>

Andréa Francisca Fernandes Barbosa

Universidade Federal Rural do Semi-Árido
(UFERSA)
Mossoró-RN
<http://lattes.cnpq.br/5160430176229725>

Antônio Robson Gurgel

Universidade Federal Rural do Semi-Árido
(UFERSA)
Mossoró-RN
<http://lattes.cnpq.br/3757236425411868>

Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado

Universidade Federal Rural do Semi-Árido
(UFERSA)
Mossoró-RN
<http://lattes.cnpq.br/1862313412291911>

RESUMO: Os processos de natureza corrosiva podem ocorrer nos materiais metálicos em geral e, portanto, são verificados nas mais diversas áreas. Deste modo, faz-se necessário o estudo e a pesquisa de meios de retardar ou reduzir a

atividade corrosiva. A solução mais empregada atualmente, em meios aquosos, é o uso de inibidores de corrosão, que são substâncias que quando aplicadas, diminuem a taxa de corrosão do material. Porém, grandes partes dos inibidores sintéticos utilizados amplamente na indústria apresentam elevado teor de toxicidade, além de possuírem um custo elevado. Daí surge à necessidade de uma alternativa mais viável para inibir a corrosão. O emprego dos inibidores a base de extratos vegetais, conhecidos também como inibidores da linha verde, tem se tornado fonte de pesquisa no mundo, desde então, vários extratos de plantas estão sendo empregadas com eficiência de inibição da ordem de 90%, com baixo custo e baixa toxicidade. Diante disso, este trabalho teve como objetivo realizar um levantamento bibliográfico acerca dos principais extratos vegetais com potencial aplicação como inibidores de corrosão, onde foram avaliados: partes das plantas utilizadas na extração dos inibidores, métodos de extração, solventes utilizados na extração, meios corrosivos, técnicas de monitoramento da corrosão, eficiência de inibição da corrosão e isotermais de adsorção. Resultados preliminares indicaram que vários tipos de extratos vegetais apresentam excelente performance no critério de inibição da corrosão, onde 69% apresentaram uma eficiência acima de 90%, além de apresentarem diversidade de extratos e baixo custo de extração.

PALAVRAS-CHAVE: Corrosão. Inibidores de corrosão. Extratos vegetais.

ABSTRACT: Processes of a corrosive nature can occur in metallic materials in general and,

therefore, are verified in the most diverse areas. Thus, it is necessary to study and research ways to delay or reduce corrosive activity. The solution most used today, in aqueous media, is the use of corrosion inhibitors, which are substances that, when applied, reduce the corrosion rate of the material. However, large parts of synthetic inhibitors widely used in industry have a high level of toxicity, in addition to having a high cost. Hence the need for a more viable alternative to inhibit corrosion. The use of plant extract-based inhibitors, also known as green line inhibitors, has become a source of research in the world, since then, several plant extracts have been used with inhibition efficiency of around 90%, at a low cost and low toxicity. Therefore, this work aimed to carry out a bibliographic survey about the main plant extracts with potential application as corrosion inhibitors, where the following were evaluated: parts of the plants used in the extraction of inhibitors, extraction methods, solvents used in the extraction, corrosive media, corrosion monitoring techniques, corrosion inhibition efficiency and adsorption isotherms. Preliminary results indicated that several types of plant extracts have excellent performance in the corrosion inhibition criterion, where 69% showed an efficiency above 90%, in addition to presenting a diversity of extracts and low extraction cost. **KEYWORDS:** Corrosion. Corrosion inhibitors. Vegetable extracts.

1 | INTRODUÇÃO

Desde o início da fabricação de utensílios metálicos, o ser humano vem lutando contra os processos de deterioração de seus materiais. Com a evolução dos processos de fabricação e dos materiais, o homem percebeu que as ligas ferrosas possuem as melhores propriedades mecânicas dentre os materiais e seus custos de fabricação são baixos quando comparados a outros materiais, entretanto, ele se deparou com um grande problema, pois esses materiais são suscetíveis à corrosão [1]. A corrosão é um processo espontâneo, que pode ser definido como a deterioração de um material, podendo este ser metálico ou não, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente e estando aliada ou não a esforços mecânicos. Portanto, observa-se que os processos corrosivos estão presentes em nosso cotidiano, de forma direta ou indireta, devido a ocorrer em diversos tipos de materiais [2]. Como consequência da corrosão, o efeito mais evidente é a aparência da superfície do material, portanto, mesmo que a sua resistência mecânica não seja afetada, faz-se necessária a utilização de ligas metálicas mais resistentes a corrosão ou que sejam aplicados revestimentos anticorrosivos. Entretanto, existem também formas de corrosão que não são aparentes, mas mesmo assim podem gerar falhas nos componentes metálicos [3]. Além da aparência, a corrosão pode causar várias outras consequências, como por exemplo: a manutenção e a parada de plantas industriais, a contaminação de produtos, a perda de materiais, além de afetar a saúde e a segurança de todos os envolvidos [4]. A resistência à corrosão é um dos fatores a ser considerado na fase de projeto de instalações industriais, para reduzir os custos associados à mesma [2].

Os custos relacionados à processos corrosivos podem ocorrer de natureza direta ou indireta. Os custos associados às perdas de materiais, equipamentos e produtos por meio

da corrosão, que são atribuídos aos proprietários ou operadores das estruturas, fabricantes de produtos e fornecedores de serviços são conhecidos como custos diretos. Já os custos indiretos estão associados à prevenção dos danos causados pela corrosão às pessoas, meio ambiente e instalações, ou custos relacionados ao desgaste à imagem, multas e indenizações, que muitas vezes são de difícil mensuração [1].

O problema da corrosão, em termos econômicos, é bastante significativo, tendo sido estimado que aproximadamente 5% do Produto Interno Bruto (PIB) de um país industrializado são gastos na prevenção e manutenção de produtos que foram destruídos, danificados ou contaminados pela corrosão [5]. Além disso, estima-se que cerca de 30% do aço produzido no mundo seja destinado à reposição de equipamentos e instalações [6].

O controle ou a prevenção da corrosão pode ser feita de diferentes formas: a seleção de um material mais resistente ao meio corrosivo em que será exposto, a modificação do meio corrosivo, o emprego de revestimentos e o uso de inibidores de corrosão [1]. O método de controle da corrosão deve ser selecionado de acordo com alguns aspectos como: o custo da implantação, as características do material a ser protegido e o meio corrosivo, já que os materiais estão expostos a diversos meios corrosivos, como a atmosfera, a água, o solo e os produtos químicos, gerando diferentes mecanismos para esses processos [2].

Uma das principais técnicas adotadas pela indústria para prevenir ou minimizar a corrosão é a utilização de inibidores de corrosão [7]. O inibidor de corrosão é uma substância ou mistura de substâncias, que quando estão presentes em concentrações adequadas, no meio corrosivo, possibilitam a redução da corrosão [2].

Atualmente, há uma grande preocupação com a toxicidade, biodegradabilidade e a bioacumulação de inibidores de corrosão lançados no meio ambiente. Um grande exemplo se dá pelos produtos químicos de campos petrolíferos usados como inibidores que são descartados no meio ambiente de plataformas de produção *offshore*. Os inibidores de corrosão de fase aquosa são descartados no oceano, se tornando um perigo ambiental para a vida marinha. Os inibidores de corrosão convencionais (ex.: orgânicos) indiscutivelmente são satisfatórios em relação à eficiência de inibição, mas suas consequências ao meio ambiente não são totalmente compreendidas [8].

A partir dessa preocupação com a toxicidade dos inibidores de corrosão convencionais, foram impulsionadas pesquisas visando encontrar alternativas que gerem um menor impacto ao meio ambiente. Em função disso, os inibidores de corrosão naturais, conhecidos também como inibidores da linha verde, que são oriundos de extratos vegetais surgiram como uma opção bastante promissora [9]. Os inibidores de corrosão da linha verde são biodegradáveis e não contêm metais pesados ou outros compostos tóxicos [10]. Além de o manuseio ser considerado seguro, os extratos vegetais usados nesse tipo de inibidor costumam apresentar um menor custo e podem ser obtidos por um simples processo de extração [11].

Este trabalho teve como objetivo realizar um levantamento bibliográfico acerca dos

principais extratos vegetais com potencial aplicação como inibidores de corrosão.

2 I CORROSÃO

O processo corrosivo constantemente transforma os materiais metálicos de forma que seu desempenho e durabilidade sejam afetados, tornando-os incapazes de desempenhar seus papéis [2].

Conforme o meio e o tipo de material podem acontecer dois mecanismos diferentes de corrosão, sendo eles o mecanismo químico e o mecanismo eletroquímico. No mecanismo químico, ocorrem reações químicas diretas entre o material e o meio corrosivo, sem ocorrer a geração de corrente elétrica. Esse mecanismo se caracteriza principalmente por ocorrer geralmente em temperaturas elevadas e com ausência de umidade. Já no mecanismo eletroquímico, ocorrem reações químicas envolvendo transferência de carga ou elétrons através de um eletrólito. O mecanismo eletroquímico pode acontecer por meio de: corrosão em água ou soluções aquosas, corrosão atmosférica, corrosão em solo e corrosão em sais fundidos [2].

2.1 Meios corrosivos

Os principais meios corrosivos são: atmosfera, água e solo. O estudo da corrosão atmosférica é importante, pois sua ocorrência é inevitável, sendo o meio corrosivo mais comum e que apresenta mais falhas do que qualquer outro meio. Ela pode ser influenciada por diversos fatores, como a umidade relativa, a temperatura, o tempo de permanência do filme de eletrólito na superfície metálica e substâncias poluentes, como gases e particulados [4]. Além disso, devem ser considerados fatores climáticos, como a direção e a intensidade dos ventos, chuvas e insolação [2].

O estudo do solo como meio corrosivo é bastante importante, quando se leva em consideração as enormes extensões de tubulações sob o mesmo, como oleodutos, gasodutos, adutoras e minerodutos, além da grande quantidade de tanques de armazenamento de combustíveis enterrados. A intensidade e velocidade da corrosão no solo não é muito influenciada pelas variações na composição do material, sendo mais influenciadas pela natureza do solo. A natureza do solo pode ser influenciada por diversos fatores, como por exemplo: condições operacionais, como condições climáticas e profundidade; condições microbiológicas, como a modificação na resistência de revestimentos; características físico-químicas, como a presença de água, sais e gases, pH e potencial redox; variabilidade, como a concentração de oxigênio, umidade e a heterogeneidade do solo [2].

Materiais metálicos tendem a sofrer processo corrosivo quando em contato com a água. A intensidade da corrosão depende da presença de substâncias que possam estar contidas na água, como impurezas ou agentes contaminantes, que podem ser: matéria orgânica; bactérias, fungos e algas; sólidos suspensos; sais dissolvidos, como cloretos de

sódio, ferro e magnésio; gases dissolvidos, como oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono e gás sulfídrico. Também devem ser considerados na análise do caráter corrosivo da água, fatores como temperatura, pH, velocidade do escoamento e ação mecânica [4].

2.2 Morfologia da corrosão

A corrosão pode ocorrer de diferentes formas nos materiais. Portanto, faz-se necessário o conhecimento dessas formas para um melhor entendimento dos processos corrosivos. As formas da corrosão, de acordo com a morfologia, são divididas em quatro grupos, sendo eles: uniforme, localizada, seletiva e intergranular ou transgranular [1, 2].

A corrosão uniforme ou generalizada corresponde à forma mais comum e ocorre quando a superfície do material, quando está exposta ao meio corrosivo, sofre a deterioração e o desgaste de maneira uniforme. Portanto, a perda de espessura é praticamente constante em toda a região que é exposta ao processo corrosivo, e com o tempo, o desgaste pode provocar falhas e fissuras no material [1, 4].

Quando apenas uma região ou regiões isoladas sofrem corrosão ou apresentam um processo corrosivo com uma forma diferenciada em relação a uma área maior exposta ao meio corrosivo, ela é chamada de localizada. A corrosão localizada pode ser dividida de acordo com a relação entre o diâmetro médio e a profundidade da região corroída entre alveolar e puntiforme [1]. Na alveolar, a corrosão se processa na superfície do material produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, com um fundo arredondado e a profundidade é geralmente menor que o diâmetro médio [2]. Já na puntiforme, a profundidade dos furos é igual ou maior que seu diâmetro médio. Os metais mais suscetíveis a essa forma de corrosão são aqueles que dependem de uma camada protetora de óxido para a resistência a corrosão, como os aços inoxidáveis [4].

A corrosão seletiva, variante da corrosão galvânica, ocorre quando as próprias fases que constituem as ligas metálicas formam pares galvânicos. Um exemplo comum é a corrosão seletiva do ferro fundido cinzento exposto à água do mar, onde a matriz ferrosa é corroída preferencialmente aos veios de grafita. Outro exemplo é a que ocorre em ligas de cobre, principalmente em latões, onde a corrosão seletiva do zinco, conhecida também por dezinsificação, apresenta zonas avermelhadas ricas em cobre [1].

A corrosão transgranular ou transcristalina é identificada quando a corrosão ocorre por meio de trincas que se propagam no interior dos grãos do material, perdendo resistência mecânica e podendo fraturar à menor sollicitação mecânica. Caso ela ocorra entre os grãos da rede cristalina no material metálico, que geralmente são mais reativos que o interior dos grãos, ela é chamada de intergranular ou intercristalina [2].

2.3 Monitoramento da corrosão

O monitoramento da corrosão é realizado por meio de técnicas para detectar alterações no comportamento de materiais e componentes frente à corrosão, e assim

facilitar a compreensão do processo corrosivo [2]. Ele pode ser feito essencialmente por três métodos: métodos analíticos, ensaios não destrutivos e métodos corrosivos. Os métodos analíticos normalmente são desenvolvidos em laboratório, através de amostras coletadas na unidade industrial, mas alguns deles podem ser adaptados ao campo. Eles baseiam-se na medição de íons ou substâncias que de alguma forma estão relacionadas com a corrosão, como por exemplo, as medidas de concentração de íons, de pH, de teor de oxigênio e de atividade microbológica [1].

Existem também os ensaios não destrutivos, que são métodos valiosos para monitorar a corrosão, já que eles são indispensáveis para indicar a presença de ataque, fissuras, trincas, reduções de espessura, defeitos internos, vazamentos, porosidades e outras formas de dano ao material [2]. São exemplos de métodos não destrutivos: ultrassom, correntes parasitas, radiografia, partículas magnéticas e termografia [1].

Os métodos corrosivos, conhecidos também como “métodos de engenharia de corrosão”, são divididos em eletroquímicos e não eletroquímicos. Os não eletroquímicos são baseados na perda de massa de uma amostra, e tem como principais tipos: os cupões, os sensores de resistência elétrica e sentinelas. Os cupões são amostras com material idêntico ao que deseja estudar o processo corrosivo. Eles são expostos ao meio corrosivo, e periodicamente é realizada a sua medição e pesagem, para o cálculo da taxa corrosiva. Os sensores de resistência elétrica consistem na medição da variação da resistência de uma amostra devido à sua perda de espessura por corrosão. Por último, as sentinelas, que são pequenos furos que deixam passar produtos, de forma controlada, quando a corrosão atinge certa magnitude. Atualmente, os sensores de resistência elétrica e as sentinelas são pouco utilizados, o único que é amplamente utilizado é o método de perda de massa com os cupões, devido à sua facilidade de aplicação e praticidade [1].

Além disso, há também os eletroquímicos, que se baseiam em medidas eletroquímicas tomadas diretamente no fluido de processo, aproveitando-se da natureza eletroquímica dos processos corrosivos. Existem diversos métodos eletroquímicos, mas os principais são: medições de potencial, resistência de polarização linear e impedância eletroquímica. As medições de potencial são realizadas por meio de eletrodos e voltímetros, para se verificar o potencial de eletrodo do metal no meio. A resistência de polarização linear é derivada da extrapolação das curvas de Tafel, que utiliza técnicas de proteção anódica e catódica, desenvolvendo um gráfico que permite o cálculo da corrente de corrosão. Por fim, a impedância eletroquímica, que em geral é medida através da aplicação de um pequeno sinal de excitação, de modo que o sistema eletrolítico responda pseudolinearmente [1].

A monitoração é a parte principal de qualquer programa de controle de corrosão, já que essa etapa é responsável por ceder conhecimento das variações operacionais e suas consequências na integridade dos equipamentos. Além disso, é importante que se use mais de uma técnica de monitoramento, já que as mesmas podem se complementar [1].

2.4 Prevenção da corrosão

A corrosão pode ser extremamente danosa em diversas situações, sendo elas domésticas ou industriais, e pode provocar diversos problemas econômicos e ambientais. Portanto, após tomar conhecimento sobre as variáveis envolvidas no processo corrosivo, como o meio corrosivo, a forma e a causa, faz-se necessário determinar a melhor maneira de proteger o material contra a corrosão [4].

O método mais comum de prevenção da corrosão é a seleção de materiais, porém é importante ressaltar que para cada situação ocorrem inúmeros materiais adequados que podem ser indicados. Dentre os critérios de seleção de materiais, podem ser citados: financeiro, disponibilidade, conformação e compatibilidade com o processo [4].

Em alguns casos, faz-se necessária a modificação de propriedades dos metais, pois há certos metais, como o alumínio, que possuem boa resistência à corrosão, porém suas propriedades mecânicas não o tornam vantajoso para o uso industrial. Por outro lado, existem também metais que são muito vulneráveis à corrosão, mas possuem boas propriedades mecânicas. Portanto, é necessária a preparação de ligas metálicas visando melhores propriedades mecânicas, como o aço inoxidável [2]. A modificação do metal também pode ser realizada por meio do aumento da pureza, adição de elementos e o tratamento térmico [4].

Existem também algumas medidas que podem ser consideradas na fase de projeto, como por exemplo, a sobreespessura da corrosão, em diferentes partes do componente, onde o cálculo é realizado com fatores de segurança, a partir do conhecimento prévio do tipo e intensidade da corrosão que são esperadas durante a utilização do equipamento. Além disso, podem ser tomados cuidados, como no acabamento das soldas, que devem ser contínuas e aliviadas de tensões; ou em áreas onde há a drenagem de líquidos, que deve ser facilitada para evitar áreas de estagnação de fluidos [2].

Outro método para o controle da corrosão é a aplicação de revestimentos, podendo estes serem orgânicos ou inorgânicos. Os revestimentos orgânicos formam uma barreira entre o material a ser protegido e o meio. Ela pode ser feita por meio de tintas, que podem proteger o material tanto externamente, na corrosão generalizada, como internamente, na corrosão por erosão. As principais tintas utilizadas para proteção são: tintas de fundo, conhecidas também como *primer*; tintas intermediárias e tintas de acabamento. Em casos onde o meio é altamente corrosivo, podem ser utilizados polímeros, como: silicones, elastômeros, plásticos, policloreto de vinila e polipropileno [4]. Em ocasiões onde os revestimentos orgânicos possam não trazer resultados satisfatórios e provocar danos ao material, utilizam-se os revestimentos inorgânicos, que são divididos em metálicos e não metálicos. Os metálicos possuem uma aplicação diversificada, podendo ser utilizados para resistência ao atrito, à oxidação e à corrosão; o endurecimento superficial e a recuperação de peças desgastadas. Normalmente, eles são aplicados em para-choques e no acabamento

de automóveis, eletrodomésticos, luminárias e talheres. Os não metálicos são feitos por compostos inorgânicos depositados diretamente na superfície do material ou formados sobre ela. São exemplos de revestimentos não metálicos inorgânicos: porcelanas, esmalte vidroso, vidros, carbetos e nitretos [4].

Além disso, podem ser feitas alterações no meio corrosivo, alterando-se o pH, desaerando-se o meio e a adicionando-se os inibidores de corrosão. O pH da solução tem um papel importante na corrosão porque influencia tanto as reações eletroquímicas que levam à dissolução do ferro quanto à precipitação das camadas protetoras que governam os fenômenos de transporte associados a estas reações. Os íons H^+ , quando em solução, promovem aumento na taxa corrosiva, como visto na Equação 1 [12]:



O pH possui relação direta com o grau de dissociação de alguns gases como o sulfeto de hidrogênio (H_2S), onde em pH ácido a espécie predominante é o HS^- , conforme a Equação 2, enquanto em pH básico é o S^{2-} , visto na Equação 3 [12].



O dióxido de carbono (CO_2) de forma similar apresenta comportamento semelhante ao sulfeto de hidrogênio onde o pH modifica o tipo das espécies dissociadas do meio, conforme Equações 4 e 5 [12]:



Os gases dissolvidos promovem a modificação das superfícies metálicas em virtude da formação de produtos insolúveis de corrosão, entre os principais gases podem ser citados o oxigênio dissolvido (O_2), o dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). Sabe-se que a camada de produto de corrosão tem papel fundamental no mecanismo, na cinética e no tipo de corrosão. Quando existe uma camada protetora, a transferência de massa para a superfície metálica se torna o fator de controle da taxa de corrosão, antes da evolução da corrente catódica [13].

2.4.1 Inibidores de corrosão

O uso de inibidores de corrosão vem sendo estudado desde o início do século XX, onde foram utilizadas substâncias inócuas, como: misturas de melaços, amidos e óleos vegetais na proteção de superfícies metálicas após a decapagem ácida. Porém, com o passar dos anos, surgiu uma necessidade maior relacionada à eficiência de proteção anticorrosiva, que fez com que fosse utilizada a síntese de produtos mais complexos e, conseqüentemente, mais tóxicos [14]. Com a preocupação ambiental presente na atualidade, surge então a necessidade de criar tecnologias limpas direcionadas aos inibidores de corrosão, já que eles vêm sendo usados como um dos métodos eficazes para

a proteção anticorrosiva [2].

As plantas vêm sendo reconhecidas como fontes de compostos naturais, conhecidos como compostos “verdes”, alguns com estruturas moleculares bastante complexas e com uma variedade de propriedades físicas, químicas e biológicas. Vários desses compostos estão sendo utilizados em produtos farmacêuticos e biocombustíveis [15]. Os compostos orgânicos que possuem heteroátomos como nitrogênio, enxofre ou oxigênio, grupos eletronegativos, ligações duplas conjugadas e anéis aromáticos exercem efeitos significativos na extensão da adsorção na superfície do metal e, portanto, podem ser aplicados com segurança como inibidores de corrosão [16]. Dessa forma, na tentativa de encontrar inibidores de corrosão que sejam seguros ao meio ambiente, tem havido uma tendência crescente no uso de produtos naturais, como o extrato de plantas como inibidores de corrosão para metais no processo de decapagem ácida [17].

O desempenho de um inibidor pode ser estudado a partir da sua eficiência em reduzir a taxa corrosiva. Ela pode ser expressa como penetração por tempo de exposição (mm/a, milímetro por ano ou mpy, milésimo de polegada por ano) ou pela massa perdida por unidade de área (mdd, ou seja, mg/dm²/dia). Assim sendo, a eficiência do inibidor, em porcentagem pode ser calculada conforme a Equação 6 [2]:

$$[(T_0 - T_i) / T_0] 100 \quad (6)$$

Onde: E é eficiência do inibidor em porcentagem; T_0 é a taxa de corrosão sem inibidor; e T_i é a taxa de corrosão com inibidor.

3 | METODOLOGIA

Foi realizado um levantamento bibliográfico em artigos sobre inibidores de corrosão oriundos de extratos vegetais. Foram avaliados: partes das plantas utilizadas na extração dos inibidores de corrosão, métodos de extração, solventes utilizados na extração, meios corrosivos, técnicas de monitoramento da corrosão, eficiência de inibição da corrosão e isotermas de adsorção [20–47].

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Partes das plantas

A Figura 1 apresenta o percentual das partes de plantas utilizadas na extração dos inibidores de corrosão. O maior percentual é extraído das folhas, com 47%, em virtude da localização do princípio ativo de interesse. Além disso, é possível observar uma grande variedade de princípios ativos localizados em demais partes das plantas, que podem ser utilizadas como potenciais inibidores de corrosão.

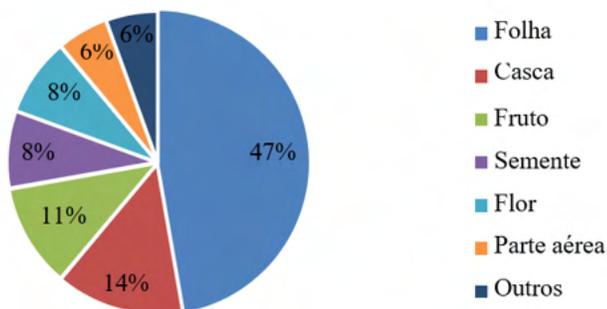


Figura 1. Partes das plantas utilizadas na extração dos inibidores de corrosão. (Autoria Própria)

4.2 Métodos de extração e solvente utilizado

A Figura 2 apresenta os principais métodos de extração utilizados e descritos nos artigos pesquisados. Observou-se que o Refluxo e a Extração simples são os mais usados (19%), seguidos da Maceração (17%). O tipo de solvente associado à moagem das amostras proporciona um aumento da área de superfície de contato entre a amostra e o solvente, permitindo uma maior extração dos analitos de interesse. Uma mesma parte da planta extraída por métodos e solventes distintos, pode apresentar um perfil de metabólitos desiguais, resultando em eficiências de inibição da corrosão diferentes, como por exemplo, no estudo realizado por Oliveira [47], onde no ácido sulfúrico, ao utilizar a maceração com etanol, obteve uma eficiência de inibição de 96,80%, já ao utilizar a extração a quente com água destilada, obteve uma eficiência de 70,98%. A Figura 3 apresenta os solventes utilizados na extração, onde é possível perceber a água é o solvente mais usado (47% de utilização), em decorrência de ser um solvente de uso universal, além de possuir uma facilidade de obtenção e baixo custo, seguido do etanol, com 31% de utilização.

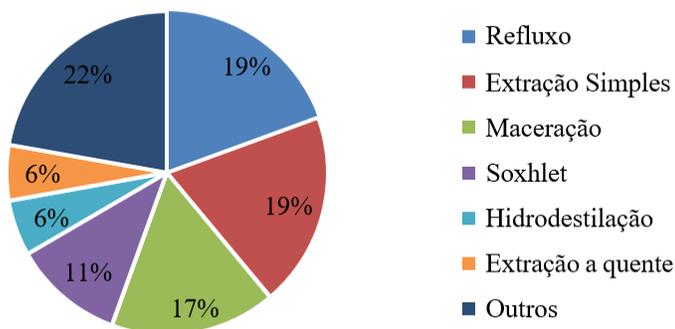


Figura 2. Métodos de extração utilizados nos experimentos. (Autoria Própria)

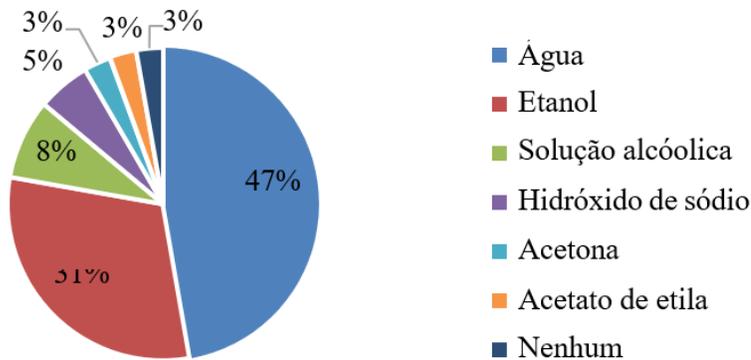


Figura 3. Solventes utilizados na extração nos experimentos. (Autoria Própria)

4.3 Meio corrosivo

A Figura 4 apresenta os principais meios corrosivos utilizados nos testes de monitoramento de corrosão estudados. Entre os meios corrosivos analisados, o meio ácido aparece como o principal estudado, com um percentual de 75%, em virtude de ele apresentar alta taxa corrosiva, em função da quantidade de íons H^+ presentes no mesmo. Assim, o inibidor que apresentar eficiência de inibição satisfatória para um meio ácido, mais agressivo, provavelmente será adequado a meios com taxa de corrosividade inferior, com maior quantidade de íons OH^- [48].

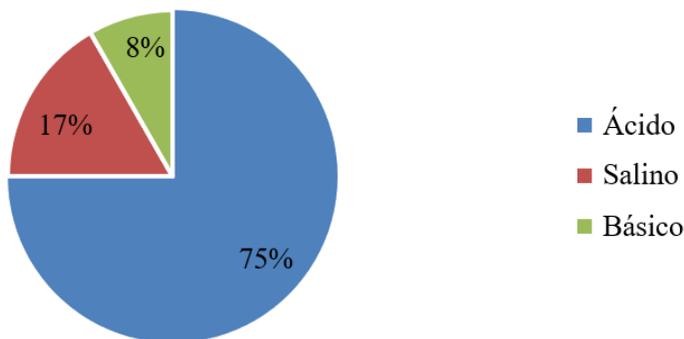


Figura 4. Principais meios corrosivos utilizados nos testes de monitoramento da corrosão. (Autoria Própria)

4.4 Técnicas de monitoramento da corrosão

Os processos corrosivos são influenciados por diversos fatores que modificam

o ataque químico e eletroquímico. Portanto, faz-se necessária a utilização de mais de uma técnica de monitoramento, para que se possa caracterizar a agressividade de um determinado meio corrosivo, além de fornecer os fundamentos básicos para o controle da corrosão [2]. Dos artigos analisados, 58,33% utilizaram mais de uma técnica de monitoramento da corrosão, com o objetivo de estudar melhor a interação entre a superfície do eletrodo e o meio.

A Figura 5 apresenta as principais técnicas de monitoramento da corrosão utilizadas: Perda de Massa (PDM), com 63,89%; Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), com 58,33%; Curvas de Polarização Potenciodinâmica (PP), com 58,33%; Medidas de Potencial de Corrosão (MPC), com 11,11% de utilização.

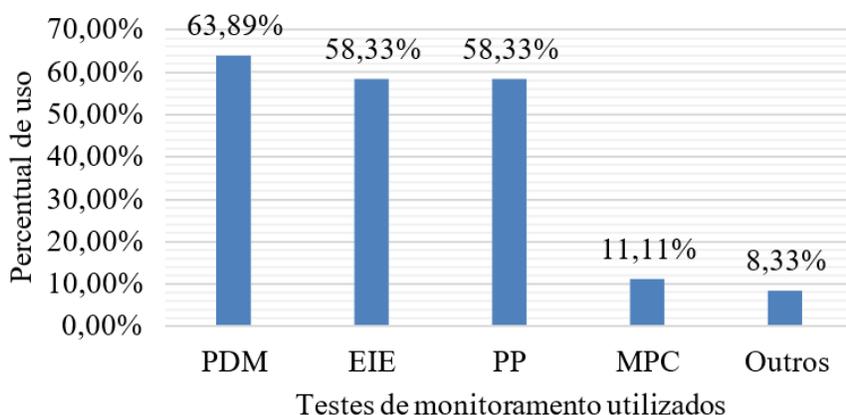


Figura 5. Técnicas de monitoramento. (Autoria Própria)

A técnica de perda de massa apresenta maior frequência de uso entre as técnicas de caracterização, em virtude de a mesma apresentar inúmeras vantagens: baixo custo, identificação da morfologia de corrosão e dados acerca da taxa corrosiva para longos períodos a qual está sendo exposto. Porém a mesma também possui desvantagens, como por exemplo: a perda de massa só é válida para a medição da taxa de corrosão se a mesma for uniforme e, há formação de produtos de corrosão aderentes [1].

Em virtude das desvantagens da técnica de perda de massa, o emprego das técnicas eletroquímicas vem se tornando presentes em estudos de corrosão. A técnica de polarização potenciodinâmica permite determinar o comportamento anódico/catódico dos materiais, através das curvas de polarização, por meio das correntes resultantes sobre a superfície do material. Ela apresenta vantagens como: cálculo do efeito da velocidade e da passivação do material em tempo real. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica permite analisar a interface entre a dupla camada elétrica e a molécula adsorvida na superfície, auxiliando na explicação de fenômenos eletroquímicos [1, 2]. As

medidas de potencial de corrosão permitem avaliar de forma qualitativa a velocidade da corrosão, pela diferença entre o potencial do eletrodo em circuito aberto e o eletrodo de referência [49].

4.5 Eficiência de inibição da corrosão

Na Figura 6 é apresentado o percentual dos testes de corrosão realizados com extratos vegetais que apresentaram eficiência maior e menor do que 90%, onde é possível observar que 69% apresentaram uma eficiência de inibição acima de 90%. Por exemplo, os extratos das folhas de *Melissa officinalis* [40] e *Phyllanthus amarus* [39] em meio ao ácido clorídrico, apresentaram uma eficiência de inibição de corrosão acima de 90% no aço de médio carbono. Portanto, os extratos vegetais apresentam bom potencial para serem usados como inibidores de corrosão em substituição aos inibidores comerciais.

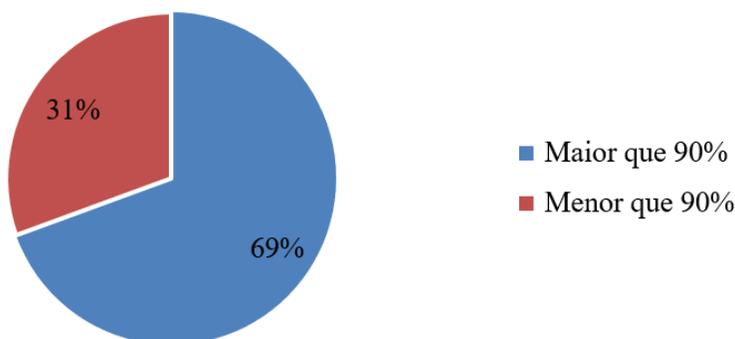


Figura 6. Eficiências de inibição da corrosão. (Autoria Própria)

Foi utilizado um corte de 90%, pois quanto mais rápida a adsorção do inibidor na superfície metálica e a sua capacidade de reduzir a taxa corrosiva em pelo menos 90%, melhor o seu desempenho [13]. Os inibidores de corrosão que possuem uma eficiência inferior a 90% não devem ser descartados para todas as ocasiões, pois com técnicas de extração ou solventes diferentes, eles podem obter uma eficiência ainda maior. Além do que, eles podem ser apropriados para outros meios menos agressivos do que aqueles em que foram testados.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Existe uma tendência natural no emprego do uso de extratos vegetais como inibidores de corrosão, devido ao seu baixo custo e variedade de utilização. A diversidade de plantas ou partes das plantas promovem uma grande variedade de extratos com aplicações diversas, em variados meios corrosivos, dando destinos mais adequados a

materiais que em muitos casos seriam descartados. A obtenção dos extratos pode ser realizada por meio de métodos simples de extração, empregando ainda solventes de baixo custo como a água, que permitem a extração dos analitos de interesse.

Os extratos vegetais estudados apresentaram excelente performance no critério de inibição da corrosão, onde, por meio do levantamento realizado verificou-se que mais de 69% apresentaram eficiência acima de 90%.

AGRACECIMENTOS

Agradecimentos ao PRH 55.1 da ANP, pela concessão da bolsa e pelo suporte financeiro para as pesquisas.

REFERÊNCIAS

1. JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. **Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle**. Ciência Moderna, Rio de Janeiro.
2. GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. LTC, Rio de Janeiro.
3. SERRA, E. T. **Corrosão e proteção anticorrosiva dos metais no solo**. Interciência, Rio de Janeiro.
4. LATTMANN, B. H.; ALVES, K. M. P. **Corrosão: princípios, análises e soluções**. Intersaberes, Curitiba.
5. CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 9. ed. John Wiley and Sons, [s.l.] .
6. NUNES, L. DE P.; LOBO, A. C. O. **Pintura industrial na proteção anticorrosiva**. 5. ed. Editora Interciência, Rio de Janeiro.
7. FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A. corrosão e os agentes anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 293–309, 2014.
8. SASTRI, V. S. **Green corrosion inhibitors: Theory and practice**. 1. ed. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2012.
9. FELIPE, M. B. M. C.; MACIEL, M. A. M.; MEDEIROS, S. R. B.; SILVA, D. R. Aspectos gerais sobre corrosão e inibidores vegetais. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, 2013.
10. RANI, B. E. A.; BASU, B. B. J. Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview. **International Journal of Corrosion**, v. 2012, n. i, 2012.
11. EL-ETRE, A. Y. Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root. **Materials Chemistry and Physics**, v. 108, p. 278–282, 2008.

12. KERMANI, M. B.; MORSHED, A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production - A compendium. **Corrosion**, v. 59, n. 8, p. 659–683, 2003.
13. CUNHA, J. D. **Avaliação de heterociclo do tipo mesoiônico solubilizado em sistema microemulsinado para aplicação em dutos**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
14. MAINIER, F. B.; SILVA, R. R. DE C. M. DA. As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente. **Engevista**, v. 6, n. 3, p. 106–112, 2004.
15. ACHARYA, M.; CHOUHAN, J. S.; DIXIT, A.; GUPTA, D. K. Green Inhibitors for Prevention of Metal and Alloys Corrosion : An Overview. v. 3, n. 6, p. 16–24, 2013.
16. QIANG, Y.; ZHANG, S.; TAN, B.; CHEN, S. Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 133, p. 6–16, abr. 2018.
17. ORUBITE, K. O.; OFORKA, N. C. Inhibition of the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solutions by the extracts of leaves of *Nypa fruticans* Wurmb. **Materials Letters**, v. 58, n. 11, p. 1768–1772, 2004.
18. DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n. 2, p. 229–234, 2001.
19. ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**, v. 55, n. 3, p. 379–387, 1998.
20. VALBON, A.; RIBEIRO, B. F.; SOARES, M. A. F.; OLIVEIRA M. C. C.; NEVES, M. A.; ECHEVARRI, A. Extrato de hibisco-colibri como inibidor verde de corrosão do aço-carbono em ácido sulfúrico. **Química Nova**, v. 42, n. 7, p. 797–802, 2019.
21. FERNANDES, L. D.; RUAS, L. V.; SILVA, A. A.; CASTRO, D. L.; CARDOSO, S. P. Extratos de folhas e flores como inibidores de corrosão de origem vegetal. **Research, Society and Development**, v. 8, n. 1, 1 jan. 2019.
22. ABIOLA, O. K.; OTAIGBE, J. O. E.; KIO, O. J. Gossipium hirsutum L. extracts as green corrosion inhibitor for aluminum in NaOH solution. **Corrosion Science**, v. 51, n. 8, p. 1879–1881, 2009.
23. JI, G.; ANJUM, S.; SUNDARAM, S.; PRAKASH, R. Musa paradisiaca peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 90, p. 107–117, 2015.
24. OKAFOR, P. C.; OSABOR, V. I.; EBENSO, E. E. Eco-friendly corrosion inhibitors: Inhibitive action of ethanol extracts of *Garcinia kola* for the corrosion of mild steel in H₂SO₄ solutions. **Pigment and Resin Technology**, v. 36, n. 5, p. 299–305, 2007.

25. FADHIL, A. A.; KHADOM, A. A.; AHMED, S. K.; LIU, H.; FU, C. M.; HAMEED, B. Portulaca grandiflora as new green corrosion inhibitor for mild steel protection in hydrochloric acid: Quantitative, electrochemical, surface and spectroscopic investigations. **Surfaces and Interfaces**, v. 20, n. July, p. 100595, 2020.
26. SAHOO, S.; NAYAK, S.; SAHOO, D.; MALLIK, M. Corrosion inhibition behavior of dual phase steel in 3.5 wt % NaCl solution by carica papaya peel extracts. **Materials Today: Proceedings**, v. 18, p. 2642–2648, 2019.
27. REFAIT, P.; RAHAL, C.; MASMOUDI, M. Corrosion inhibition of copper in 0.5 M NaCl solutions by aqueous and hydrolysis acid extracts of olive leaf. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 859, p. 113834, 2020.
28. BARBOUCHI, M.; BENZIDIA, B.; AOUIDATE, A.; GHALEB, A.; EL IDRISSE, M.; CHOUKRAD, M. Theoretical modeling and experimental studies of Terebinth extracts as green corrosion inhibitor for iron in 3% NaCl medium. **Journal of King Saud University - Science**, v. 32, n. 7, p. 2995–3004, 2020.
29. DEGHANI, A.; BAHLAKEH, G.; RAMEZANZADEH, B.; RAMEZANZADEH, M. A combined experimental and theoretical study of green corrosion inhibition of mild steel in HCl solution by aqueous Citrullus lanatus fruit (CLF) extract. **Journal of Molecular Liquids**, v. 279, p. 603–624, 2019.
30. DEVIKALA, S.; KAMARAJ, P.; ARTHANAREESWARI, M.; PATEL, M. B. Green corrosion inhibition of mild steel by aqueous Allium sativum extract in 3.5% NaCl. **Materials Today: Proceedings**, v. 14, p. 580–589, 2019.
31. DEVIKALA, S.; KAMARAJ, P.; ARTHANAREESWARI, M.; PAVITHRA, S. Green corrosion inhibition of mild steel by asafoetida extract extract in 3.5% NaCl. **Materials Today: Proceedings**, v. 14, p. 590–601, 2019.
32. KODAMA, A. L.; HOTSUMI, T. N. Investigação e caracterização de produtos naturais como inibidores de corrosão atóxicos para aço carbono em meio de ácido clorídrico Escola Politécnica Da Universidade São Paulo Investigação São Paulo, 2011.
33. BOUDALIA, M.; FERNÁNDEZ-DOMENE, R. M.; TABYAOUI, M.; BELLAOUCHOU, A.; GUENBOUR, A.; GARCÍA-ANTÓN, J. Green approach to corrosion inhibition of stainless steel in phosphoric acid of Artemisia herba albedum using plant extract. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 6, p. 5763–5773, 2019.
34. MARY ANBARASI, C.; DIVYA, G. A Green Approach to Corrosion Inhibition of Aluminium in Acid Medium Using Azwain Seed Extract. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 4, p. 5190–5200, 2017.
35. DEGHANI, A.; BAHLAKEH, G.; RAMEZANZADEH, B.; RAMEZANZADEH, M. Potential role of a novel green eco-friendly inhibitor in corrosion inhibition of mild steel in HCl solution: Detailed macro/ micro-scale experimental and computational explorations. **Construction and Building Materials**, v. 245, p. 118464, 2020.
36. GHADERI, S.; HADDADI, S. A.; DAVOODI, S.; ARJMAND, M. Application of sustainable saffron purple petals as an eco-friendly green additive for drilling fluids: A rheological, filtration, morphological, and corrosion inhibition study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 315, p. 113707, out. 2020.

37. CASALETTO, M. P.; FIGÀ, V.; PRIVITERA, A.; BRUNO, M.; NAPOLITANO, A.; PIACENTE, S. Inhibition of Cor-Ten steel corrosion by “green” extracts of *Brassica campestris*. **Corrosion Science**, v. 136, n. February, p. 91–105, 2018.
38. OGUNLEYE, O. O.; ARINKOOLA, A. O.; ELETTA, O. A.; AGBEDE, O. O.; OSHO, Y. A.; MORAKINYO, A. F.; HAMED, J.O. Green corrosion inhibition and adsorption characteristics of *Luffa cylindrica* leaf extract on mild steel in hydrochloric acid environment. **Heliyon**, v. 6, n. 1, p. e03205, jan. 2020.
39. ANUPAMA, K. K.; RAMYA, K.; JOSEPH, A. Electrochemical and computational aspects of surface interaction and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by *Phyllanthus amarus* leaf extract (PAE). **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 146–155, 2016.
40. ASADI, N.; RAMEZANZADEH, M.; BAHLAKEH, G.; RAMEZANZADEH, B. Utilizing Lemon Balm extract as an effective green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: A detailed experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 95, p. 252–272, 2019.
41. DE ALBUQUERQUE, M. A.; DE OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. Avaliação da atividade anticorrosiva de formulações com extrato vegetal por técnicas eletroquímicas e gravimétrica. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 5, p. 1841–1853, 2015.
42. DE ASSIS, BEATRIZ V.R.; MEIRA, F. O.; PINA, V. G. S. S.; DE ANDRADE, G. F.; COTRIM, B. A.; DE RESENDE, G. O.; D’ELIA, E.; DE SOUZA, F. C. Efeito inibitório do extrato de *Piper Nigrum* L. sobre a corrosão do aço carbono em meio ácido. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 5, p. 1830–1840, 2015.
43. PERES, J.; CONDE, R.; BEZERRA, C.; COSTA, R.; REIS, G.; DE SOUZA, M. E. P.; NASCIMENTO, C. Estudo da eficiência do *Orbignya oleifera* como inibidor verde de corrosão para aço com baixo teor de carbono comparado com inibidor comercial em solução HCl 1M. **Revista Materia**, v. 24, n. 3, 2019.
44. OLIVEIRA, T. M.; CARDOSO, S. P. Avaliação do chá branco como potencial inibidor de corrosão. **Revista Materia**, v. 24, n. 1, 2019.
45. EURIDES, A. L. G.; MAYRINK, A. C. S.; ANDRADE, B. C.; ALVES, I. M.; SOUZA, I. L.; BARROUIN, M. B.; ANDRADE, P. F. Extrato de casca de banana (*Musa AAB* subgrupo Prata) como inibidor verde de corrosão do aço carbono 1020 em ácido clorídrico 1M. **INTERCORR**, p. 11, 2018.
46. TEIXEIRA, V. M.; DOS SANTOS, E. C.; REZENDE, M. J. C.; D’ELIA, E. Estudo da ação inibidora do extrato de *Camellia sinensis* na corrosão do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 5, p. 1780–1794, 2015.
47. OLIVEIRA, D. F.; SILVA, C. G.; CARDOSO, S. P. Inibidor de corrosão ambientalmente seguro: avaliando extratos de *Plectranthus barbatus* Andrews. **Research, Society and Development**, v. 7, n. 12, p. 1–20, 2018.
48. VAZ, E. L. S.; CODARO, E. N.; ACCIARI, H. A. Uma experiência de corrosão metálica em meio ácido. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, 2013.
49. WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1. ed. EDUSP, São Paulo.

50. MOURA, J. I. P. **Efeitos de um inibidor comercial na inibição à corrosão do aço API5LX Gr X42 em meio de cloreto e oxigênio.** 2006. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

51. NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Imprensa Universitária, Fortaleza.

METODOLOGIA DE TRIAGEM RÁPIDA PARA AVALIAÇÃO DE POTENCIAIS INIBIDORES POLIMÉRICOS DE HIDRATOS DE GÁS

Data de aceite: 10/01/2022

Data de submissão: 07/10/2021

Kelly Cristine da Silveira

Universidade do Estado do Rio de Janeiro -
Instituto Politécnico (UERJ/IPRJ)
Nova Friburgo, RJ – Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9082472888026705>
<http://orcid.org/0000-0002-6055-6778>

Elizabeth Fernandes Lucas

Universidade Federal do Rio de Janeiro -
Instituto de Macromoléculas (UFRJ/IMA)
Rio de Janeiro, RJ – Brasil
<http://lattes.cnpq.br/1695631160657019>
<https://orcid.org/0000-0002-9454-9517>

Colin D. Wood

Energy Business Unit, Commonwealth
Scientific Industrial Research Organisation
(CSIRO)
Kensington, Perth, Western Australia –
Australia
<https://orcid.org/0000-0001-6160-0112>

RESUMO: A formação de hidratos de gás em dutos marinhos é considerada um dos maiores problemas em termos de garantia de escoamento. Investe-se constantemente na remediação e prevenção dos problemas causados pelos bloqueios de hidratos. Como alternativa, o problema pode ser controlado utilizando baixa concentração de polímeros, especialmente inibidores cinéticos (KHI). Neste trabalho, o ciclopentano foi escolhido como

modelo de hidrato alternativo, tornando-se um modelo ideal para o desenvolvimento de uma triagem para múltiplos inibidores cinéticos. Assim, indica-se o melhor polímero, qualitativamente, de acordo com a menor concentração polimérica ativa, capaz de formar o menor volume de hidratos no sistema. A avaliação de polímeros comerciais e de novos polímeros à base poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) foi realizada a partir de soluções poliméricas com concentrações de 0,01 a 1,0% (m/V). Os inibidores à base de PNIPAM mostraram-se capazes de fornecer desempenho superior ao demonstrado pelos inibidores comerciais avaliados.

PALAVRAS-CHAVE: Inibidores de Hidratos de Gás, Inibidores Poliméricos, Protocolo de Alto Rendimento.

METHODOLOGY FOR RAPID SCREENING EVALUATION OF POTENTIAL POLYMERIC INHIBITORS OF GAS HYDRATES

ABSTRACT: The formation of gas hydrates in offshore pipelines is considered one of the major problems in terms of flow assurance. They constantly invest in the remediation and prevention of problems caused by blockages of hydrates. Alternatively, the problem can be controlled using low concentration of polymers, especially kinetic inhibitors (KHI). In this work, cyclopentane was chosen as an alternative hydrate model, becoming an ideal model for the development of a screening for multiple kinetic inhibitors. Thus, the best polymer is indicated, qualitatively, according to the lowest active

polymer concentration, capable of forming the lowest volume of hydrates in the system. The evaluation of commercial polymers and new polymers based on poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) was performed from polymer solutions with concentrations of 0.01 to 1.0% (m / V). PNIPAM-based inhibitors have been shown to be capable of providing superior performance than demonstrated by tested commercial inhibitors.

KEYWORDS: Gas Hydrate Inhibitors, Polymeric Inhibitors, High Throughput Protocol

1 | INTRODUÇÃO

Hidratos de gás são sólidos cristalinos e não estequiométricos compostos de pequenas moléculas apolares e água. As moléculas apolares, são majoritariamente gases, aprisionados nas cavidades da estrutura formada apenas por água, a partir de interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio (CARROLL, 2009; SLOAN E KOH, 2007). Cada molécula formadora de hidrato é enclausurada na estrutura cristalina, mantendo-se estável através de interações de van der Waals. Gases naturais são típicos formadores de hidratos, como por exemplo, o metano, etano, propano, isobutano, *n*-butano, nitrogênio, dióxido de carbono e gás sulfídrico (CARROLL, 2009).

A formação de hidratos de gás em dutos marinhos é considerada o maior problema em termos de garantia de escoamento em, pelo menos, uma ordem de grandeza (comparada às deposições orgânicas). A garantia de escoamento, por sua vez, é o maior problema técnico no desenvolvimento de energia *offshore* em águas profundas, como, por exemplo, no Pré-sal que se situa a profundidades *que variam de 1000 a 2000 metros de lâmina d'água e entre 4000 e 6000 metros de profundidade no subsolo*. A indústria tem investido grandes somas na remediação e prevenção dos problemas causados pela interrupção da produção e transporte, devido aos bloqueios causados por hidratos nas tubulações, conexões e válvulas (SLOAN E KOH, 2007; DA SILVEIRA, et al., 2017).

Rotineiramente, a formação de hidratos tem sido prevenida com a injeção de inibidores termodinâmicos (THI), que têm a capacidade de diminuir a temperatura de equilíbrio de formação dos cristais para temperaturas inferiores à temperatura de operação. Como alternativa, o problema pode ser controlado utilizando baixa concentração de compostos poliméricos (LDHI), podendo ser um inibidor cinético (KHI) ou anti-aglomerante (AA). Dessa forma, tem-se observado maior destaque aos compostos poliméricos para a aplicação nesse campo, desde o desenvolvimento de novas rotas sintéticas a novas técnicas de avaliação (CARROLL, 2009; SLOAN E KOH, 2007; DA SILVEIRA, et al., 2017).

O principal parâmetro de avaliação para um novo inibidor está relacionado a sua atividade de inibição. Todas as técnicas tradicionais disponíveis são claramente eficientes; porém, para a rápida caracterização de uma série de produtos, essas técnicas, de alta pressão, não são viáveis, devido ao tempo necessário e grande quantidade de amostra requerida para alguns testes (MAEDA et al., 2016). Frente a essas limitações, pode-se afirmar que a síntese de novas estruturas deve ser simultânea ao desenvolvimento de

novas técnicas de avaliação. A síntese de novas estruturas via modificação pós-sintética pode ser usada como um método rápido de construção de nova série de inibidores cinéticos de hidratos (KHIs) com controle estrutural (DA SILVEIRA et al., 2015; DA SILVEIRA, et al., 2017; PARK et al., 2017), mas ainda se observam barreiras significativas para a medida simultânea de desempenho para grande número de novos inibidores.

A característica que torna a técnica apresentada neste trabalho mais prática é baseada na utilização de hidratos de ciclopentano (Cp) em sua avaliação. Essas estruturas cristalinas formam-se à pressão atmosférica, com uma temperatura de equilíbrio de 7,7 °C, formando estruturas que são análogas aos hidratos indesejados na indústria de óleo e gás; isto é, hidratos de estrutura sII (MAEDA et al., 2016). As condições de formação para o hidrato de ciclopentano evitam a necessidade de equipamentos de alta pressão e gases inflamáveis, o que resulta em uma metodologia mais simples, econômica e segura.

A produção rápida de uma série de inibidores de hidratos é uma aplicação direcionada para garantir que dentro desse grupo, novos materiais possam ser encontrados. Pensando nessa problemática, um novo método de avaliação de inibidores cinéticos é apresentado e aplicado neste trabalho.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes empregados neste trabalho foram utilizados sem purificação. Foram empregados inibidores poliméricos, à base de poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAM), sintetizados previamente (DA SILVEIRA et al., 2017) com a estrutura base apresentada na Figura 1. As estruturas (aminas) modificadoras empregadas foram: ciclopropilamina (cicloprop, 98%); ciclobutilamina (ciclobut, 98%); ciclopentilamina (ciclopent, 99%); cicloheptilamina (ciclohept, 99%); ciclooctilamina (ciclooct, 97%); propilamina (C₃, 98%); butilamina (C₄, 99,5%); terc-butilamina (C₄t, 99,5%); pentilamina (C₅, 99%); heptilamina (C₇, 99%); octilamina (C₈, 99%). A metodologia de síntese e modificação polimérica foram realizadas previamente em outro trabalho (DA SILVEIRA et al., 2017).

Ciclopentano (Cp, Aldrich, 98%) foi utilizado como molécula a ser aprisionada pela estrutura cristalina. Os inibidores comerciais utilizados foram: Luvicap 55W, 53,8% (m/V) em água (BASF), *N*-vinilpirrolidona:*N*-vinilcaprolactama (VP:VCap) 1:1, $\bar{M}_w = 2000$ -4000 Da; polivinilpirrolidona, PVP K15 (Ashland Chemical Co.), $\bar{M}_w = 9000$ Da e poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAM), $\bar{M}_w = 8500$ Da.

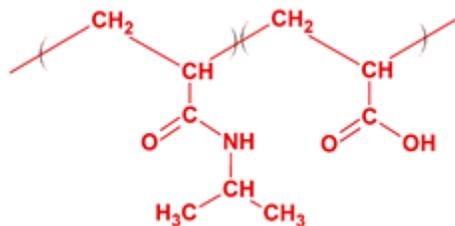


Figura 1- Poli(*N*-isopropilacrilamida-co-ácido acrílico) (PNIPAM-co-AA) empregado para modificação polimérica da porção de ácido acrílico (DA SILVEIRA et al., 2017)

O ciclopentano (Cp) foi escolhido como um modelo de hidrato alternativo. Cp forma um hidrato de estrutura sII, o que está de acordo com os hidratos indesejados formados nos dutos submarinos, por exemplo. A temperatura de equilíbrio é 7,7 °C e o hidrato se forma à pressão atmosférica. Além disso, ao contrário de outros formadores de hidratos (por exemplo o THF), o ciclopentano é praticamente imiscível em água, tornando-se um modelo ideal para o desenvolvimento de uma triagem para múltiplos inibidores de hidratos, a baixa pressão.

As soluções poliméricas com concentrações de 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 e 1,0% (m/V) foram preparadas com 24h de antecedência com água *Milli-Q*, à temperatura ambiente. Na sequência, 1 mL de cada solução é congelada, já no frasco próprio para a análise, com auxílio de gelo seco. Ciclopentano é adicionado na proporção de 1:5 em relação à solução, ou seja, 0,2 mL. Os frascos voltam agora para o “banho de gelo seco”, garantindo que a fase polimérica está congelada. Todas as amostras são rapidamente adicionadas ao porta-amostras (estante metálica) que é ajustado ao banho de água contido em um recipiente de vidro. Esse conjunto é mantido em um refrigerador. Cada polímero foi avaliado três vezes a partir de uma nova alíquota da solução-mãe preparada. Após o teste, a amostra foi descartada, não sendo reaproveitada em outras avaliações.

A temperatura do sistema foi estabilizada em 3-3,5 °C (a água contida no recipiente de vidro e, conseqüentemente, as amostras após a fusão da fase contendo a solução polimérica). O comportamento das amostras foi registrado através de vídeo durante 24 h (com *time-lapse* de 30 segundos) empregando *webcam* (*Logitech C920 HD Pro Webcam*) e um computador *Dell*. Pode-se observar o início da formação do filme de hidratos na interface da solução-ciclopentano e a quantidade de hidrato de ciclopentano (volume de hidrato observado visualmente) formado no tempo arbitrário de 20 h. Uma análise comparativa foi realizada entre amostra controle (sem polímero, apenas água e ciclopentano), KHI comerciais e diferentes concentrações dos copolímeros e terpolímeros sintetizados à base de PNIPAM. A ideia de explorar a possível eficiência dos polímeros em diferentes concentrações é baseada no conceito de que um bom inibidor deve agir de forma a inibir ou desacelerar a formação de cristais de hidratos, mesmo que em pequena quantidade no

sistema em estudo. Assim, indica-se o melhor inibidor, de forma comparativa, de acordo com a menor concentração polimérica ativa (concentração limite), que é capaz de formar o menor volume possível de hidratos (observado visualmente) no sistema.

Após o desenvolvimento e validação do método através de comparação dos resultados de *ranking* para os KHI comerciais (utilizando o equipamento *Rocking Cell*) (MAEDA et al., 2016; DA SILVEIRA et al., 2017), realizou-se a avaliação dos polímeros sintetizados à base de PNIPAM (DA SILVEIRA et al., 2017).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

No desenvolvimento dessa nova metodologia de análise, alguns inibidores comercialmente disponíveis foram analisados e classificados para validação da metodologia. Foi realizada a comparação da eficiência de alguns inibidores cinéticos bem conhecidos: Luvicap 55W, polivinilpirrolidona (PVP) e poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAM) foram analisados e classificados usando o modelo de hidrato de ciclopentano-sII.

A quantidade de hidratos de ciclopentano aumenta com o tempo para um certo sub-resfriamento, ou seja, quanto mais tempo a amostra é deixada no estado de sub-resfriamento (temperatura abaixo da temperatura de equilíbrio), maior será a quantidade de amostra nucleada. Para uma comparação sistemática, foi selecionado um tempo arbitrário de 20 horas de experimento, no qual o desempenho do polímero pode ser observado. No tempo de 20 horas, diferentes concentrações poliméricas são comparadas, indicando a menor concentração em que a estrutura polimérica é efetiva como inibidor. Essa concentração é então usada como medida de eficiência do inibidor, sendo o menor valor característico do melhor polímero estudado. O tempo de comparação (20 horas) é arbitrário, mas longo o suficiente para a formação de quantidade significativa de cristais de hidratos de ciclopentano, o que pode ser claramente observado nos resultados referentes aos inibidores comerciais testados.

O efeito do polímero Luvicap 55W, em diferentes diluições, foi o primeiro polímero observado. Percebe-se o efeito da concentração no processo de inibição cinética, onde a concentração limite foi de 0,5% (m/V). As diluições para os polímeros PNIPAM e PVP seguem as mesmas faixas que o inibidor Luvicap 55W. Esses homopolímeros acabam apresentando um desempenho muito inferior frente à eficiência do copolímero Luvicap 55W. Especificamente, o polímero PVP apenas apresentou desempenho satisfatório com a avaliação de uma série mais concentrada, sendo sua concentração limite maior que 1% (m/V).

Pelo menos 3 amostras de cada concentração foram testadas para cada polímero. Apesar da escolha do método de nucleação por gelo ser mais simples para esse procedimento, algumas variáveis no preparo são inevitáveis. No entanto, pode-se afirmar que a repetibilidade foi boa a ponto que:

- 1) A classificação de eficiência dos KHIs mantém-se inalterada para as triplicatas (boa reprodutibilidade);
- 2) Em nenhuma das séries, uma concentração mais alta promoveu uma inibição mais fraca que as concentrações inferiores, para o mesmo tempo de análise, mostrando que o método tem resultados coerentes.

A partir das análises feitas com os inibidores comerciais, foram obtidas, então, as concentrações limitantes, em 20 horas, para cada estrutura: 0,5% (m/V) para Luvicap 55W; 1% (m/V) para PNIPAM e >1% (m/V) para PVP (a solução de 1% (m/V) não inibe muito bem a formação do hidrato de ciclopentano). Esses resultados estão resumidos na Tabela 1. Com base nesses valores, é possível concluir que a classificação quanto à eficiência para esses inibidores comerciais é:

$$\text{Luvicap 55W} > \text{PNIPAM} \geq \text{PVP}$$

Análises com amostras de controle (sem adição de polímero) também foram realizadas, consistindo de água e ciclopentano apenas. Todas as avaliações foram inicialmente desenvolvidas com uma concentração de amostra idêntica de 1% (m/V) e, na sequência, concentrações menores foram estudadas, de acordo com o desempenho dos polímeros.

KHI	C_i (% (m/V))
Luvicap 55W	0,5
PNIPAM	1
PVP K15	2

Tabela 1 - A concentração limite C_i (% (m/V)) para os KHIs testados, na qual o polímero é capaz de inibir a formação de cristais de hidratos de ciclopentano após 20 horas à 3-3,5 °C.

Com exceção dos polímeros utilizando grupos hidrofóbicos com efeito superiores (C_5 , C_7 , C_8 e ciclooct), amostras feitas com 7,5% de modificação mostraram efeito de inibição satisfatório, utilizando soluções de amostras de 1% (m/V). A tendência de desempenho observada, a partir de três experimentos, foi a seguinte: ciclopent $\approx C_3 \approx C_4$ \approx PNIPAM-co-AA > cicloprop $\approx C_4 \approx$ ciclobut > ciclohept, onde o resultado de um dos testes pode ser observado na Figura 2.

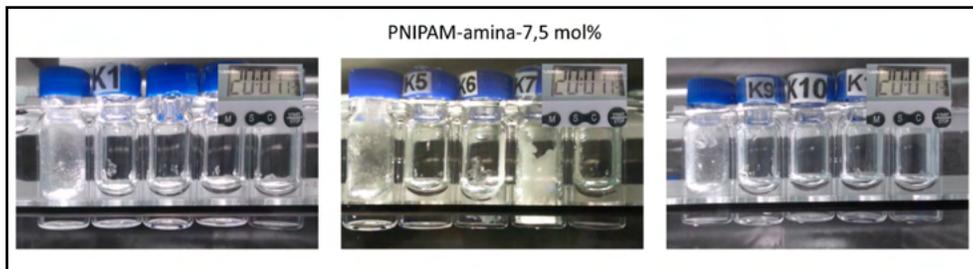


Figura 2 - Metodologia de alto rendimento para triagem de inibidores cinéticos de hidratos de gás: resultados usando solução de 1% (m/V) das amostras de PNIPAM-*amina*-7,5 mol%, triagem preliminar usando volume visual de hidrato formado como parâmetro de seleção. Da esquerda para direita: amostra controle; PNIPAM-co-AA; PNIPAM-C₂-7,5; PNIPAM-C₃-7,5; PNIPAM-C₄-7,5; PNIPAM-C₄t-7,5; amostra controle; PNIPAM-C₅-7,5; PNIPAM-C₅-7,5; PNIPAM-C₆-7,5; PNIPAM-ciclobut-7,5; amostra controle; PNIPAM-ciclopent-7,5; PNIPAM-ciclohept-7,5; PNIPAM-ciclooct-7,5; PNIPAM-cicloprop-7,5.

De uma maneira geral, uma classificação com maior precisão só pode ser obtida quando se trabalha com condições diferentes, como por exemplo a concentração da amostra e a composição polimérica (percentual de modificação). Os resultados de desempenho de inibidor são normalmente difíceis de reproduzir, dando um resultado ligeiramente diferente cada vez, mesmo para protocolos tradicionais, como *rocking cells* ou autoclave, devido à natureza estocástica da formação de hidratos em uma célula pequena.

As melhores séries de polímeros também foram testadas em concentrações mais baixas de amostra (0,5; 0,1% (m/V)), por causa do seu desempenho expressivo no decorrer da investigação, foram eles PNIPAM-ciclopent, PNIPAM-C₃ e PNIPAM-C₄t. Foram necessários testes com 0,01 e 0,05% (m/V) para as amostras de polímeros da série PNIPAM-ciclopent. Esses testes estão mostrando a série completa para o grupo pendente alvo (variável composição mol%), testada em diferentes concentrações. Portanto, as informações foram recolhidas a partir de diferentes conjuntos de triagem, sendo destaque a série PNIPAM-ciclopent, que contém amostras PNIPAM-ciclopent com 3,0; 7,5; 15 e 20 mol% de modificação.

Mesmo o pior desempenho observado para os novos polímeros é comparável aos inibidores comerciais, como o Luvicap 55W. Pode-se assumir que uma melhor resposta de inibição está relacionada com a área de superfície maior do grupo pendente, que pode ter um efeito mais forte de impedimento estérico ao interferir na formação de hidrato. O que mostra o quão importante o efeito estérico pode ser durante o mecanismo de inibição e sua correlação com a estrutura do polímero (DA SILVEIRA et al., 2017).

No caso de polímeros da série PNIPAM-ciclopent, pode-se considerar a hipótese de que um anel de 5 membros na cadeia polimérica pode ser capaz de perturbar os cristais de hidratos que se formam, uma vez que a estrutura permite uma interação otimizada com as faces pentagonais do bloco de construção (5¹²⁶⁵), ajudando no processo de inibição pela mesma razão que o inibidor poli(vinilcaprolactama) (PVCap) é reivindicado como uma

ferramenta valiosa. Através da porção amida, o polímero pode ser adsorvido na superfície do cristal de hidrato, como um envelope, impedindo a interação com as moléculas de água através do efeito estérico, atrasando o crescimento do hidrato.

Para o desempenho comparativo dos inibidores, dentre eles os melhores polímeros sintetizados à base de PNIPAM, observa-se a classificação em comparação com inibidores comerciais. Utilizando o critério dos valores de concentração obtidos a partir do experimento HTP de triagem para inibidores de hidratos, observa-se a seguinte ordem de atividade de inibição:

PNIPAM-ciclopent-20 (0,05% (m/V)) > PNIPAM-C₄t-20 (0,1% (m/V)) ≈ PNIPAM-C₃-20 (0,1% (m/V)) > Luvicap 55W (0,5% (m/V)) > PNIPAM 8,5k (1% (m/V)) > PVP K15 (2% (m/V)) >> sem aditivo

Além disso, para o mesmo grupo pendente (mesma família) pode-se avaliar a atividade de inibição, como um exemplo a série de polímeros PNIPAM-C₃:

PNIPAM-C₃-20 (0,1% (m/V)) ≈ PNIPAM-C₃-15 (0,1% (m/V)) > PNIPAM-C₃-1,5 (0,5% (m/V)) ≈ PNIPAM-C₃-3 (0,5% (m/V)) ≈ PNIPAM-C₃-7,5 (0,5% (m/V)) ≈ Luvicap 55W (0,5% (m/V)) >> sem aditivo

O conteúdo (volume) menor de cristais de hidrato (em 20 horas) indica um melhor desempenho do KHI, resultado do aumento da concentração polimérica, na faixa estudada de 0,01 até 1% (m/V). Isso corrobora o fato de que foi obtida uma metodologia poderosa e coerente para análise de séries de KHIs.

4 | CONCLUSÕES

Um novo protocolo de alta produtividade (*high-throughput*) para avaliação de inibidores cinéticos de hidratos foi desenvolvido, tendo a grande vantagem de trabalhar sob pressão atmosférica. Apesar de sua simplicidade, esse método tem suficientemente boa reprodutibilidade, onde as mesmas grandes tendências de inibição foram identificadas por testes mais rigorosos. Os benefícios desse método residem na sua melhoria significativa no que diz respeito aos seguintes pontos: tempo de análise para número de amostras na ordem de 60; segurança e economia de amostra a ser avaliada. Esse protocolo pode servir como um método de triagem, que seria utilizado para identificar materiais promissores para, posteriormente, realizar testes mais rigorosos empregando técnicas convencionais com alta pressão. Em comparação com diferentes inibidores comerciais, utilizando os valores de concentração como parâmetros através de testes com o novo método HTP para triagem de inibidores, os polímeros à base de PNIPAM avaliados neste trabalho foram capazes de fornecer excelente desempenho no processo de inibição cinética de hidratos de ciclopentano, frente a inibidores comerciais conhecidos.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

CARROLL, J. **Natural Gas Hydrates**. Second Edition. Gulf Professional Publishing, 2009.

DA SILVEIRA, K. C.; SHENG, Q.; TIAN, W.; FERNANDES, E. F.; WOOD, C. D. **Libraries of modified polyacrylamides using post-synthetic modification**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 47, 2015.

DA SILVEIRA, K. C.; SHENG, Q.; TIAN, W.; FONG, C.; MAEDA, N.; LUCAS, E. F.; WOOD, C.D. **High throughput synthesis and characterization of PNIPAM-based kinetic hydrate inhibitors**. *Fuel*, v. 188, p. 522-529, 2017.

MAEDA, N.; FONG, C.; SHENG, Q.; DA SILVEIRA, K. C.; TIAN, W.; SEEBER, A.; GANTHER, W.; KELLAND, M. A.; MADY, M. F.; WOOD, C. D. **High-Throughput Testing of Kinetic Hydrate Inhibitors**. *Energy & Fuels*, v. 30, n. 7, p. 5432-5438, 2016.

PARK, J.; DA SILVEIRA, KELLY C.; SHENG, Q.; WOOD, COLIN D.; SEO, Y. **Performance of PNIPAM-based Kinetic Hydrate Inhibitors for Nucleation and Growth of Natural Gas Hydrates**. *Energy & Fuels*, v. 31, n. 3, p. 2697-2704 2017.

SLOAN, E. D.; KOH, C. A. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**. Bosa Roca/US: Taylor & Francis Inc, 2007.

MICROGEIS DE ACRILAMIDA E AMIDO ENXERTADO COM DOADORE DE NO

Data de aceite: 10/01/2022

Data de submissão: 13/10/2021

Regiane da Silva Gonzalez

Universidade Tecnológica Federal o Paraná –
Campo Mourão
Campo Mourão-PR
<http://lattes.cnpq.br/7581675568754949>

Lucas Toshitaka Yatsugafu Longo

Universidade Tecnológica Federal o Paraná –
Campo Mourão
Campo Mourão-PR
<http://lattes.cnpq.br/1895106697127109>

Mylena Ardenghi de Lima

Universidade Tecnológica Federal o Paraná –
Campo Mourão
Campo Mourão-PR
<http://lattes.cnpq.br/5786426976432566>

Amanda Ardenghi dos Santos

Universidade Tecnológica Federal o Paraná –
Campo Mourão
Campo Mourão-PR
<http://lattes.cnpq.br/0331460926681863>

Giovanna Conrado Quadros

Universidade Tecnológica Federal o Paraná –
Campo Mourão
Campo Mourão-PR
<http://lattes.cnpq.br/4349623350381762>

Thais Oliveira da Silva

Universidade Tecnológica Federal o Paraná –
Campo Mourão
Campo Mourão-PR

Thais Tiemi Tomiyama

Universidade Tecnológica Federal o Paraná –
Campo Mourão
Campo Mourão-PR
<http://lattes.cnpq.br/8068545023608784>

Lucas Umberto Desante Lopes

Universidade Tecnológica Federal o Paraná –
Campo Mourão
Campo Mourão-PR
<http://lattes.cnpq.br/2303305456749366>

Ana Paula Peron

Universidade Tecnológica Federal o Paraná –
Campo Mourão
Campo Mourão-PR
<http://lattes.cnpq.br/3605560420792065>
ORCID 0000-0003-2598-2621

Aldo Eloizo Job

Faculdade de Ciência e Tecnologia/UNESP -
Presidente Prudente
Presidente Prudente-SP
<http://lattes.cnpq.br/6475585105456744>

RESUMO: Microgéis são redes poliméricas tridimensionais hidrofílicas, microparticuladas, capazes de reter soluções aquosas, podendo ser utilizados como biomateriais. Os objetivos do presente estudo foram a produção e caracterização de microgéis formados por microemulsão a partir de acrilamida e amido de mandioca modificado por enxertia com doadores de óxido nítrico (NO), e sua avaliação frente ao potencial germinativo e de alongamento de raízes em *Lactuca sativa* L, para análise de possível toxicidade. A morfologia dos microgéis

foi caracterizada por microscopia e a capacidade de absorção através da determinação do intumescimento sendo a liberação de óxido nítrico determinada espectrofotometricamente através do método de Griess. Os microgéis apresentaram leve opacidade com morfologia esférica e diâmetro médio de $15,4 \pm 2,5 \mu\text{m}$ e grau de intumescimento de $5,5 \pm 0,3$. Em comparação a produção de microgéis de acrilamida puro foi verificado que a presença do amido reduz tanto o tamanho como a dispersão de tamanho das partículas formadas o que pode ser associado a atuação do amido como pontos de iniciação de reticulação. Através da avaliação da liberação de NO foi verificado que os microgéis foram capazes de liberar cerca de 6 mmol de óxido nítrico por litro por grama, e portanto apresentam viabilidade de utilização como matrizes para liberação de óxido nítrico, um potente agente de cicatrização. Além disso, a enxertia com doadores de NO levou a formação de um composto com atividade antioxidante, o qual não foi capaz de inibir o potencial germinativo e de crescimento de raízes em *L. sativa*, mostrando-se não citotóxico.

PALAVRAS-CHAVE: Doadores de NO, micropartículas, citotoxicidade, hidrogéis.

MICROGELS OF ACRYLAMIDE AND STARCH GRAFTED WITH NO DONOR

ABSTRACT: Microgels are 3D hydrophilic polymer network in microscale. Its materials are able to swell aqueous solution and can be used as biomaterials. The objective of the following study was to characterize acrylamide and starch microgels produced from the microemulsion in a biphasic system of water and dichloromethane. The morphological characterization was performed through optical microscopy and scanning electron microscopy. In addition, the degree of swelling in water was evaluated and the presence of nitric oxide was determined spectrophotometrically by the GRIESS method. The gels were found to have spherical morphology and were able to release 6 mmol of nitric oxide per liter per gram. Moreover, it was possible to synthesized a NO donor without citotoxicity that present capacity of inhibiting oxidative process according to DPPH test.

KEYWORDS: NO donors, microparticles, cytotoxicity, hydrogels.

1 | INTRODUÇÃO

Polímeros lineares são compostos formados por uma cadeia de moléculas de massa molecular baixa em uma repetição, resultantes de reações de polimerização. Sistemas microparticulados, obtidos por meio de polímeros biodegradáveis ou compatíveis, apresentam uma fácil produção, assim vem sendo amplamente desenvolvidos (Borro, 2020; Abdalbaki, 2014; Lu, 2010; Giunchedi, 1995). As micropartículas obtidas a partir de polímeros reticulados e hidrofílicos são denominadas de hidrogéis, esses apresentam propriedades de intumescimento, a qual resulta em uma consistência macia (Hoffman, 2002). Estes materiais podem ainda ser deformados ao coalescer ou devido a entrelaçamento entre pedaços de cadeias poliméricas, sendo estas as propriedades que diferenciam-se das partículas sólidas. Hidrogéis microparticulados, microgéis, são uma alternativa para se obter materiais com propriedades diferenciadas as quais podem ser controladas através da manipulação da morfologia a partir de parâmetros experimentais, tais como: concentração,

tipo de surfactante e teor de reticulação (Borro, 2020; Lu, 2010). Além disso, os microgéis podem ser utilizados como matrizes carreadoras de diversos compostos dentre os quais destacamos o composto bioativo óxido nítrico.

Na literatura encontram-se diversos trabalhos demonstrando a ação de materiais doadores de óxido nítrico, NO (Cerqueira e Yoshida, 2002) a exemplo dos como os nitrosotióis, nitratos orgânicos, nonoatos, diazenotiolatos entre outros (Yang, Huang e Li, 2021; Gonçalves, 2011; Miller e Megson, 2007). O óxido nítrico (NO) é uma molécula endógena e que desempenha diversas funções fisiológicas no organismo humano (Seabra, 2010) como o relaxamento das células musculares lisas (vasodilatação), o controle imunológico, inibição da adesão e agregação plaquetária (anti-trombogênico), ação bactericida e fungicida (Yang, Huang e Li, 2021; Miller e Megson, 2007; Lancaster, 1996;) e, portanto, de elevado potencial de comercialização como fármaco. Estas propriedades são responsáveis por grande parte das pesquisas destinadas a aplicações na medicina, no tocante a grande capacidade cicatricial e possibilitar do melhor controle vascular em casos de altas pressões. Devido a tais propriedades os sistemas com liberação de óxido nítrico vem sendo extensivamente desenvolvidos para aplicações biomédicas (Yang, Huang e Li, 2021). Além disso, ação antioxidante e antitóxica em células vegetais. De acordo com Campos et al., o tratamento com nitrosotióis (SNP) contribui para atenuar o estresse osmótico uma vez que ocorre o acúmulo de prolina a qual participa no ajuste do processo de osmose quando as plantas estão sob condições de estresse (Campo et al., 2019). Outro estudo utilizando *L.sativa* verificou-se que a expressão de GSNOR (S-nitrosoglutathione reductase) é aumentada em respostas a patógenos biotrópicos como fungos. O NO pode atuar tanto na ativação de mecanismos de defesa anti-estresse oxidativo quanto na redução da acumulação de íons tóxicos (Gadelha et al., 2017; Fatma et al., 2016).

Neste trabalho foi proposto o desenvolvimento de um material microparticulado, na forma de hidrogel de acrilamida semi-interpenetrado com amido enxertado com doadores de NO. O amido foi enxertado a partir da esterificação com ácido tiolático e posterior nitrosação. A capacidade de liberação de NO destes materiais foi determinada espectrofotometricamente, sendo a morfologia das micropartículas determinadas através de microscopia. A citotoxicidade do hidrogel produzido foi avaliado frente ao potencial germinativo e de alongamento de raízes em *L. sativa*, bioensaio esse validado internacionalmente na avaliação de toxicidade celular e sistêmica de diferentes compostos químicos. (Tichá et al., 2018; Kuroiva, 2011).

2 | METODOLOGIA

Modificação química do amido: A modificação do amido ocorreu segundo a metodologia descrita por Seabra (2010) com algumas modificações. Foram adicionados 20g de amido de mandioca (Pinduca) em um balão de fundo redondo contendo 100mL de

hexano (Synth). Em seguida adicionou-se 1,2mL de ácido tiolático (Sigma) e 800 μ L de HCl concentrado (Synth). A mistura foi mantida sob agitação constante à 60°C e então deixada em repouso por 20h.

A purificação do amido modificado foi realizada através de filtração a vácuo e lavagem com água e acetona por 3 vezes sendo a última lavagem com água desionizada. Em seguida o amido foi seco em estufa a 50°C por 1h. A reação foi comprovada através de análise de espectroscopia de IV.

Produção de microgéis: A síntese dos microgéis ocorreu conforme metodologia descrita por Giunchedi (1999) com algumas modificações. A partir de um sistema bifásico de água em diclorometano, os microgéis foram obtidos por meio da reticulação da acrilamida. A princípio duas soluções aquosas foram preparadas: (i) de acrilamida (9% m/v) ou amido acetilado com ácido tiolático+acrilamida (10+3% m/v) contendo 0,9 % (m/v) de N,N-metileno-bisacrilamida utilizando TEMED (tetrametiletenodiamina) como catalisador, (ii) 1% (m/v) de Tween 80 e 1,1 % (m/v) de K₂S₂O₈. Ambas as soluções foram mantidas sob agitação e borbulhadas com N₂ gasoso e então foram submetidas a agitação com diclorometano na proporção de 2/3 (v/v) e a atmosfera de N₂ até a formação dos microgéis.

Nitrosação: O amido modificado e os microgéis foram nitrosados através de reação em meio ácido (HCl 1mol.L⁻¹) com nitrito de sódio (60mmol.L⁻¹) durante 5min, segundo a metodologia descrita por Seabra (2010). Em seguida o amido ou o microgel foram filtrados à vácuo, sendo o produto conservado refrigerado (-10°C) para posterior caracterização e uso.

Determinação do teor de NO: A quantificação do teor de óxido nítrico presente foi realizada através do uso de reagente de Griess de acordo com metodologia descrita por Seabra (2010), com algumas modificações. Para isto foram preparadas solução estoque de sulfanilamida 0,2% em HCl 6mol, NEED 0,1% em HCl 6mol e HgCl₂ 0,5mmol.L⁻¹ em DMSO. Uma massa conhecida de amido foi adicionada em uma solução preparada a partir da mistura de 0,7mL de Sulfonilamida, 0,7mL de NEED e 0,1mL de mercúrio. A mistura foi deixada em repouso por 1,5h e avaliada espectrofotometricamente. O teor de NO foi determinado através de uma curva de calibração obtida a partir da diluição de uma solução padrão (5 mmol.L⁻¹) de nitrito de sódio em meio ácido (1,67mol.L⁻¹ de HCl) resultando em concentrações entre 0,1 mmol.L⁻¹ e 1,0mol.L⁻¹.

Caracterização morfológica dos microgéis: A morfologia e o tamanho médio das partículas foram determinados por meio de microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV) e posterior análise das imagens utilizando o software Image Tool.

Determinação do grau de intumescimento dos microgéis: capacidade de absorção de água foi determinada através da razão entre a massa dos microgéis intumescidos em água e a massa das microgéis secos em estufa.

Ensaio em sementes de *L. sativa*: Uma média de 15 sementes de *L. sativa* foram colocadas sobre papel filtro contido em placa de petri de 9 cm de diâmetro. Em seguida

3 mL de solução foram adicionados aos discos os quais foram incubados por 72h a 25°C (Bagur-Gonzalez, 2010). Como condição controle do experimento a mesma quantidade sementes foi incubada utilizando água purificada. Foram realizados três tratamentos com solução aquosa de amido modificado e nitrosado nas concentrações de 6,25, 3,12 e 1,56 mmol.L⁻¹. Após este período o número de sementes germinadas foi determinado sendo aferido também a massa e o comprimento médio das raízes das sementes germinadas. Com estes dados pode-se estabelecer a toxicidade, através do índice de crescimento relativo (ICR) e do índice de germinação (IG), calculados através das equações abaixo.

$$IG = \frac{Germ_{amostra} - Germ_{controle}}{Germ_{controle}} \quad (1)$$

Onde $Germ_{amostra}$ é a média numérica das sementes germinadas na solução testada (%) e $Germ_{controle}$ é a média numérica das sementes germinadas em condição controle, em água purificada (%).

$$ICR = \frac{Comp_{amostra} - Comp_{controle}}{Compo_{controle}} \quad (2)$$

Onde $Comp_{amostra}$ é a média do comprimento das sementes germinadas na solução testada (cm) e $Germ_{controle}$ é a média do comprimento das sementes germinadas em condição controle utilizando água purificada (cm).

Tanto IG quanto ICR podem ter valores ≥ -1 , podendo ser estabelecida a seguinte escala: (a) 0 to -0.25 baixa toxicidade, (b) -0.25 to -0.5 toxicidade moderada, (c) -0.5 to -0.75 alta toxicidade e (d) -0.75 to -1 elevada toxicidade, sendo que valores de ICR >0 indicam que houve estímulo de crescimento ao passo que um composto é considerado com potencial de toxicidade crônica quando ocorre uma redução de 50% na variável estudada.

Determinação da atividade antioxidante total pela captura do radical livre DPPH: Ensaio DPPH: A ação antioxidante do amido nitrosado foi avaliada para soluções de amido nas concentrações de 2, 0,2, 0,02 e 0,002% (m/V) de acordo com a metodologia descrita por Nascimento et al., (2011) com algumas modificações. Para isto 0,1mL de cada uma das soluções de amido foi adicionado a 3mL de uma solução de DPPH na concentração de 0,00316% (m/V). A mistura foi deixada em repouso no escuro por 30 mim e então avaliada espectrofotometricamente em 515nm. A capacidade de eliminar o radical DPPH foi utilizada para determinar o % de atividade antioxidante (AA %) o qual foi calculado através da seguinte equação:

$$AA \% = \frac{A_{controle} - A_{amostra}}{A_{controle}} \times 100 \quad (3)$$

Sendo, $A_{controle}$ a absorbância da solução de DPPH sem a amostra e $A_{amostra}$ a absorbância da amostra com o DPPH.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A modificação química do amido de mandioca com ácido tiolático por reações de condensação pôde ser comprovada através dos espectros de Infravermelho (Figura 1).

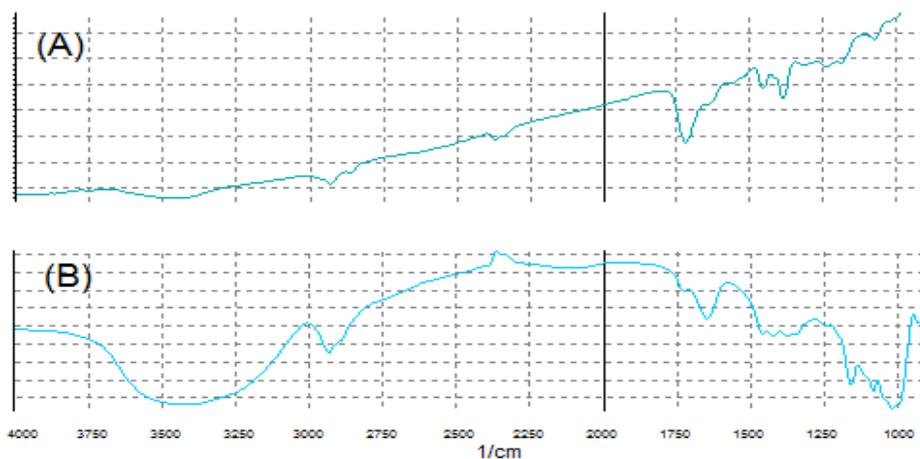


Figura 1. Espectros de infravermelho para (A) ácido tiolático, (B) amido de mandioca esterificado.

Através da Figura 1, pode-se ver em (B), o pico em 1728 cm^{-1} correspondente a carbonila de ésteres, derivado do ácido tiolático (A) onde se observa em 1720 cm^{-1} o sinal para carbonila do ácido tiolático puro. Em 1650 cm^{-1} pode-se observar o sinal de carbonila (Fig. 1B) para o amido. Comprovando assim a modificação do amido através do processo de esterificação em meio ácido.

Os microgéis obtidos por microemulsão e reticulados covalentemente através do uso de reticulante apresentaram morfologia esférica (Figura 2) e consistência macia além de leve opacidade quando intumescidos.

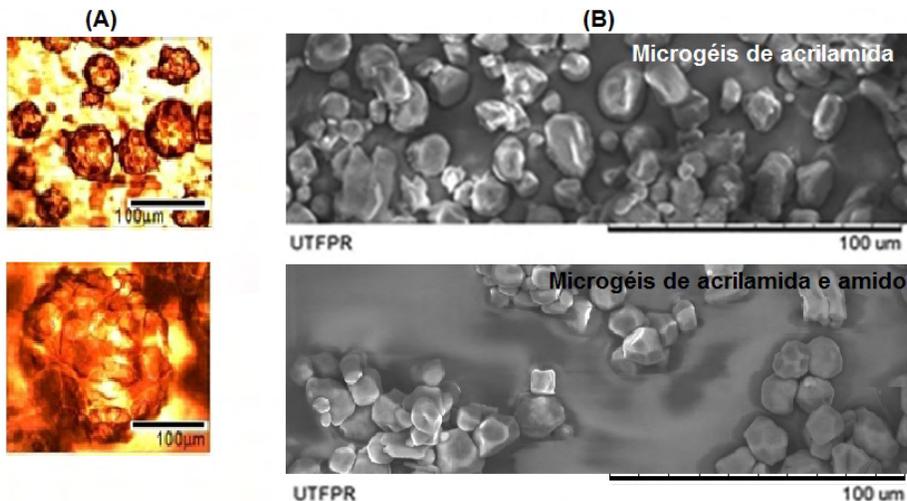


Figura 2. (A) Imagens de microscopia óptica obtidas para os microgéis de amido e acrilamida, intumescidos. (B) Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os microgéis, secos.

Entretanto como pode ser visto através da figura 2, os microgéis de acrilamida puro, quando intumescidos, apresentaram diâmetro médio entre 80 a 230 μm (194 ± 27 e 94 ± 15 μm) enquanto que os microgéis de acrilamida semi-interpenetrado com amido apresentaram menores diâmetros, bem como menor dispersão de tamanho, com diâmetros médios de $15,4 \pm 2,5$ μm . O que leva a supor que a presença das cadeias poliméricas do amido podem ter levado a redução da dispersão e do tamanho das partículas uma vez que podem ter atuado como pontos de iniciação de reticulação.

O processo de síntese utilizado levou a formação de microgéis semi-interpenetrados obtidos através da reticulação da acrilamida em solução, na presença de contendo amido acetilado. Estes microgéis foram capazes de absorver em apenas 15 min aproximadamente duas vezes a massa seca ($2,00 \pm 0,11$), sendo o intumescimento em 45 min igual a $3,01 \pm 0,31$. Os microgéis tanto de acrilamida puro e de acrilamida contendo amido acetilado foram capazes de absorver grande quantidade de água e apresentaram respectivamente grau de intumescimento com valor médio de $12,9 \pm 1,2$ e $5,5 \pm 0,3$. Quanto mais hidrofílica, e menos densa, for à rede polimérica maior é o teor de água absorvido o que leva a dizer que a presença de amido reduz tanto o teor de absorção de água quanto o tamanho das micropartículas. Apesar de apresentar uma menor capacidade de intumescimento quando comparado aos hidrogéis de acrilamida puro, os microgéis contendo amido em virtude da presença de grupos tióis, podem ser utilizados como matrizes para liberação de óxido nítrico, após o processo de nitrosação, um potente agente bioativo que pode ser utilizado para auxiliar processos de cicatrização, por exemplo, além de outras diversas atividades conforme destacado anteriormente.

Neste trabalho, procedeu-se o processo de nitrosação tanto somente do amido

modificado quanto do amido semi-interpenetrado nos microgéis. A nitrosação do amido modificado através do processo de esterificação com ácido tiolático ocorreu devido ao ataque nucleofílico do cátion nitrosonion (NO^+) ao átomo de enxofre do grupo tiol (SH), de modo a formar o grupo SNO, o qual sequentemente será capaz de liberar NO (Seabra et al., 2010). Durante o processo, ocorreu a mudança de coloração do amido de branco para rosa claro, indicando a formação de grande quantidade de grupos SNO. A presença de grupos NO pode ser comprovada através da avaliação espectrofotométrica utilizando reagente de Griess, sendo a quantificação do teor de óxido nítrico realizada analiticamente com o uso de nitrito de sódio como padrão, cuja curva de calibração (Figura 3A), obtida a partir das curvas de absorção máxima em 542nm (Figura 3B), apresentou coeficiente de regressão linear de 0,98.

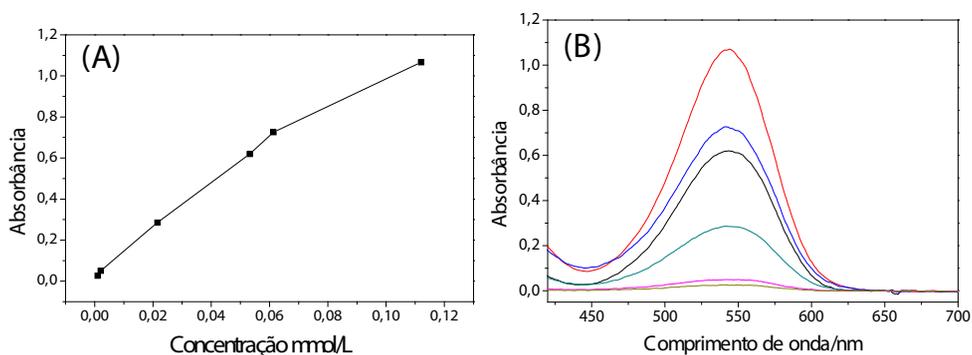


Figura 3. (A) curva de calibração de óxido nítrico obtida em 542 nm e, (B) Banda espectral para o cromóforo azo originado na solução de Griess.

A partir da equação de reta obtida foi possível aferir que cada grama de amido foi capaz de liberar $8,57 \text{ mmol.L}^{-1}$ de óxido nítrico, enquanto os microgéis foram capazes de liberar $6,2 \text{ mmol.Lg}^{-1}$. Foi observado ainda que enquanto o amido libera o NO rapidamente a cinética de liberação nos microgéis apresenta um perfil cinético mais lento, mesmo usando HgCl_2 . Microgéis apresentam como vantagem o fato de poderem ser utilizados em sistemas microparticulados, ou ainda em sistemas tradicionais de curativos na forma de membranas, podendo ainda ser desidratados para comercialização. Além disso, uma vez que a estabilidade do óxido nítrico é maior para sistemas desidratados, devido ao sistema de cadeia, os microgéis podem ser uma alternativa para aumentar o tempo de prateleira de materiais doadores de óxido nítrico.

Uma vez que os microgéis de amido acetilado com doadores de NO apresentam viabilidade de utilizações como matrizes para liberação de óxido nítrico, foi verificado através do ensaio de DPPH, com nível de 95% de significância, a ação antioxidante do amido nitrosado para soluções de amido nas concentrações de 2, 0,2, 0,02 e 0,002% (m/V). Após 30min em contato (em repouso) com o reativo DPPH através da avaliação

espectrofotométrica verificou-se que o amido possui a capacidade de eliminar o radical DPPH entre 90 e 30% para as concentrações utilizadas, demonstrando um efeito dependente da dose (Figura 4). Além disso, foi verificado através dos ensaios com sementes de *L. sativa* que o amido nitrosado não apresenta potencial citotóxico. Conforme pode ser observado através da Tabela 1, não houve diferença significativa no desenvolvimento da planta entre as concentrações avaliadas.

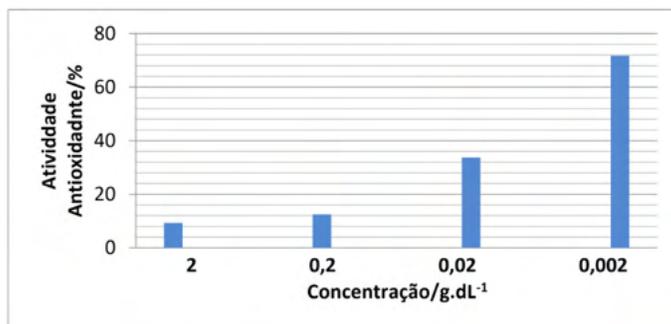


Figura 4. Percentual de atividade antioxidante total pela captura do radical livre DPPH

A redução da concentração de óxido nítrico utilizada não inibiu o potencial germinativo e não mostrou variação no tamanho médio das raízes de *L. sativa*, o que indica que as concentrações de NO utilizadas não diferem entre si no crescimento do organismo celular, bem como na divisão celular.

Con/mmol.L ⁻¹	% de germinação	IG	Tamanho médio/ cm	ICR	Peso/g
6,25	87±4	-0,06	4,64±0,75	0,38	0,2250±0,0260
3,12	83±7	-0,03	4,68±0,87	0,39	0,2563±0,0157
1,56	79±13	-0,08	4,67±0,83	0,38	0,1921±0,0482
controle	92±3		3,37±1,38	-	

Tabela1. Relação do número e massa de sementes de *L. sativa* tratadas com amido nitrosado em diferentes concentrações, tendo água purificada como controle.

As respostas biológicas que o NO induz não estão restritas a um único grupo de mecanismo de defesa, sendo que de acordo com Campos et, al., (2019) diferentes mecanismos são ativados e ou intensificados após adição do óxido nítrico como molécula sinalizadora o que contribui para a redução da geração de H₂O₂, resultando na atenuação de danos na membrana celular e conseqüente decréscimo de morte celular. Neste sentido a liberação exógena de NO através de moléculas transportadoras pode ser uma alternativa para a defesa das células frente a estresses oxidativo ou proteção de dano.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de microemulsão empregado foi apropriado para a produção de microgéis capazes de absorver aproximadamente 5 e 10 vezes o peso seco em água com morfologia esférica e tamanhos médios variados entre 90 e 200 μm para os hidrogéis de acrilamida puro e 15 μm para os microgéis de acrilamida e amido acetilado. Além disso, os microgéis de amido acetilado com lático não apresentaram citotoxicidade podendo ser utilizados como matrizes para liberação de óxido nítrico um potente composto biotivo.

AGRADECIMENTO

CNPq, Fundação Araucária, FUNTEF, Central de Análises/UTFPR-PB

REFERÊNCIAS

ABDULBAKI, M., HUH, C., SEPEHRNOORI, K., DELSHAD, M., & VARAVEI, A. **A critical review on use of polymer microgels for conformance control purposes.** *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 122, 741-753, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.06.034>. Acesso: 14 de setembro de 2021

BAGUR-GONZÁLEZ, MG.; ESTEPA-MOLINA, C.; MARTÍN-PEINADO, F.; MORALES-RUANO, S. **Toxicity assessment using *Lactuca sativa* L. bioassay of the metal(loid)s As, Cu, Mn, Pb and Zn in soluble-in-water saturated soil extracts from an abandoned mining site.** *J Soils Sediments* DOI 10.1007/s11368-010-0285-4

BORRO, B. C., NORDSTRÖM, R., & MALMSTEN, M. **Microgels and hydrogels as delivery systems for antimicrobial peptides.** *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2020, doi:10.1016/j.colsurfb.2020.11083

CAMPOS, F. V.; OLIVEIRA, JÁ.; PEREIRA, M G.; FARNESE, FS. **Nitric oxide and phytohormone interactions in the response of *Lactuca sativa* to salinity stress.** ORIGINAL ARTICLE Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019. *Planta*. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00425-019-03236-w> Acesso: 22 de setembro de 2021.

CERQUEIRA, N.F.; YOSHIDA, W. B. Nitric oxide. *Acta Cirúrgica Brasileira*, v. 17, n. 6, p. 417-423, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/acb>. Acesso: 24 de setembro de 2021

GADELHA C. G., et al. **Exogenous nitric oxide improves salts tolerance during establishment of *Jatropha curcas* seedlings by ameliorating oxidative damage and toxic ion accumulation.** *Journal of plant physiology* vol. 212, p 69-79. doi:10.1016/j.jplph.2017.02.005. 2017. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28278442/>. Acesso: 24 de setembro de 2021

GIUNCHEDI, P.; CONTE, U.; CHETONI, P.; SAETTONI, M.F. **Pectin microspheres as ophthalmic carrier for piroxicam evaluation in vitro and in vivo in albino rabbits.** *Eur. J. Pharm. Sci.*, v. 9, p. 1-7, 1999.

GONÇALVES, F. L. L. **Avaliação da proteção e tratamento das alças intestinais fetais utilizando hidrogel (biomaterial) e S-nitrosoglutationa (GSNO) no modelo experimentos de gastrosquise.** Tese (Doutorado em Ciências) Programa de Pós-graduação da Faculdade de Ciências Medicas da Unicamp-Campinas, SP, 2011.

FATMA M.; MASOOD A.; PER TS.; KHAN NA. **Nitric oxide alleviates salt stress inhibited photosynthetic performance by interacting with sulfur assimilation in mustard.** *Front Plant Sci* 7:521, 2016.

HOFFMAN, A.S. **Hydrogel for biomedical applications.** *Adv. Drug Delivery Rev.*, v. 43, p.18-23, 2002.

KUROIVA, Z, J. **Influência do óxido nítrico nos processos de embebição e mobilização de reservas durante a germinação e o desenvolvimento inicial de plântulas de Sesbaniavirgata (Cav.) Pers. e Hymenaeacourbaril L.** São Paulo, 2011. 101 p. il. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Botânica da Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 2011

LANCASTER JR., J., ED. **In Nitric Oxide-Principles and Action.** Academic Press: New York, 1996.

LU, H., FENG, Y., ZHANG, T., & HUANG, Z. **Retention behaviors of hydrophobically associating polyacrylamide prepared via inverse microemulsion polymerization through porous media.** *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 47, 602-607, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10601321003742105>. Acesso:

NASCIMENTO, J. C.; LAGE, L. F. O.; CAMARGOS, C. R. D.; AMARAL, J. C.; COSTA, L. M.; SOUSA, A. N.; OLIVEIRA, F. Q. **Determinação da atividade antioxidante pelo método DPPH e doseamento de flavonóides totais em extratos de folhas da Bauhinia variegata L.** *Revista Brasileira de Farmácia*, Belo Horizonte, MG, v. 92, n. 4, p. 327- 332, 2011.

MILLER, MR e MEGSON IL. **Recent developments in nitric oxide donor drugs.** *British J. Pharmacology*.2007, 151, 305.

SEABRA, AMEDEA B., MARTINS, DORIVAL, SIMÕES, MÁIRA M.S.G. et al. **Antibacterial Nitric Oxide-Releasing Polyester for the Coating of Blood-Contacting Artificial Materials.** *Artificial Organs*, 34: E204 - E214, 2010.

TICHÁ, T.; SEDLÁŘOVÁ, M.; ČINČALOVÁ, L.; TROJANOVÁ, Z. D.; MIESLEROVÁ, B.; LEBEDA, A.; LUHOVÁ, L.; PETŘIVALSKÝ, M. **Involvement of Snitrosothiols modulation by Snitrosoglutathione reductase indence responses of lettuce and wild Lactuca spp.** *Tobiotrophicmildews Planta* 247:1203–1215, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00425-018-2858-1>

YUEQI, Y.; ZHANGJIAN, H.;LI, L. **Advanced nitric oxide donors: chemical structure of NO drugs, NO nanomedicines and biomedical applications.** *Nanoscale*,13, 444-459, 2021,DOI. Disponível em:<https://doi.org/10.1039/D0NR07484E>

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS PARA A BAIXA USINABILIDADE DO INCONEL 718 COM FOCO NO PROCESSO DE FRESAMENTO

Data de aceite: 10/01/2022

Data de submissão: 11/10/2021

Luís Fillipe Lopes Torres

Universidade de Brasília
Brasília – DF

<http://lattes.cnpq.br/4550131607042372>

Gabriel de Paiva Silva

Universidade de Brasília
Brasília – DF

<http://lattes.cnpq.br/9192867487929391>

Geovanna Diniz Mendonça

Universidade de Brasília
Brasília – DF

Déborah de Oliveira

Universidade de Brasília
Brasília – DF

<http://lattes.cnpq.br/7264334163120189>

RESUMO: O Inconel 718 é um material amplamente usado devido às suas ótimas propriedades mecânicas. Porém, essas propriedades dificultam seu fresamento, elevando as forças de corte, vibrações e desgaste da ferramenta. Assim, o objetivo deste trabalho é apresentar as técnicas, parâmetros e ferramentas utilizadas para favorecer esse processo. A partir dos estudos analisados, foi possível observar tendências como: ferramentas de cerâmica, resfriamento criogênico e tratamento térmico das ferramentas.

PALAVRAS-CHAVE: Inconel 718; Fresamento;

Ferramentas de cerâmica; Resfriamento criogênico; Tratamento térmico.

MAIN FEATURES FOR THE LOW MACHINING OF THE INCONEL 718 WITH FOCUS ON THE MILLING PROCESS

ABSTRACT: Inconel 718 is widely used material due to its excellent mechanical properties. However, these properties hinder its milling, causing intense cutting forces, vibration and tool wear. Thus, the objective of this work is to present techniques, parameters and tools used to enhance this process. From the studies carried out, it was possible to notice tendencies such as: ceramic tools, cryogenic cooling and heat treatment of the tools.

KEYWORDS: Inconel 718; Milling; Ceramic tools; Cryogenic cooling; Heat treatment.

1 | INTRODUÇÃO

As ligas termo resistentes e superligas são oriundas de desenvolvimento metalúrgicos em ligas já existentes, na maioria das vezes, com o objetivo de se obter melhores propriedades mecânicas. Essas ligas possuem elevados valores de resistência mecânica, usualmente maiores do que a maioria das ligas, e que se mantêm mesmo em altas temperaturas. Como características comuns dessas ligas, pode-se citar a baixa condutividade térmica, elementos altamente reativos e grande porcentagem de carbonetos dispersos na microestrutura, conforme pode ser observado na Figura 1

(Machado et al., 2009).

Por isso, as ligas refratárias, com destaque para as ligas de níquel, em condições econômicas de corte, possuem baixa usinabilidade quando comparadas à maioria das ligas metálicas. Essa situação pode ser agravada com a adição de cromo, usualmente utilizado para aumentar a resistência à corrosão, como no caso do Inconel 718 (Machado et al., 2009).

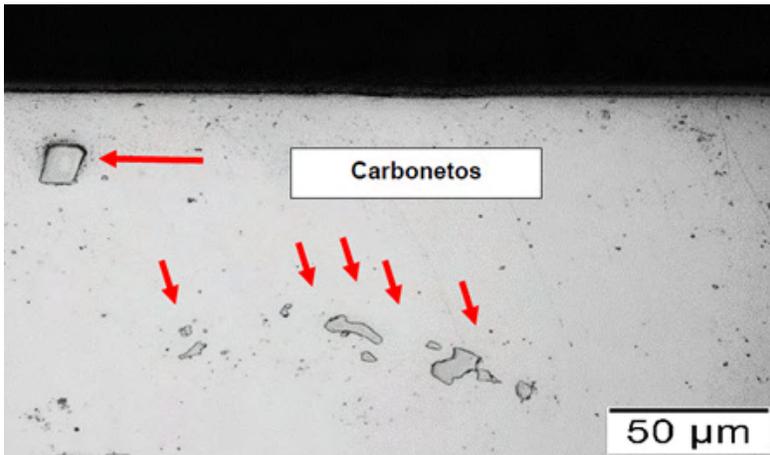


Figura 1. Carbonetos presentes na microestrutura do Inconel 718 (De Oliveira, 2017).

Pelo fato de possuir elevada resistência mecânica, elevada resistência à corrosão, boa resistência à fluência e à fadiga e capacidade de operar em altas temperaturas, o Inconel 718 é muito usado em diferentes indústrias (Sugahara et al., 2009). De acordo com Ezugwu et al. (1999), as ligas à base de níquel como o Inconel 718 são bastantes empregadas em aeronaves, veículos espaciais, motores de foguete e de turbina a gás, reatores nucleares, usinas a vapor, submarinos, entre outros, devido à capacidade de manter suas propriedades mecânicas em elevadas temperaturas.

Considerando as aplicações mencionadas e os ambientes em que peças de Inconel 718 operam, muitas vezes sujeitas a corrosão e/ou elevados esforços mecânicos, é necessário que o resultado da usinagem gere uma peça de elevada qualidade, minimizando defeitos que poderiam levar a falhas. Assim, pode-se sumarizar essas características desejáveis para as peças de Inconel 718 como sendo peças de elevada qualidade superficial.

Segundo Machado et al. (2009), os processos de usinagem convencional envolvem deformações plásticas, ruptura, recuperação elástica, geração de calor, vibração, tensões residuais e reações químicas, que interferem de diferentes formas na superfície usinada. Isso faz com que o termo “integridade superficial” seja usado para descrever a qualidade da superfície em serviço e das camadas subsequentes.

No entanto, conforme mencionado, a obtenção de uma boa qualidade superficial em peças de Inconel 718, não é trivial. Ezugwu et al. (1999) sumariza as principais características que fazem com que as ligas de níquel tenham baixa usinabilidade:

- i. Sua resistência se mantém durante a usinagem, devido à sua alta resistência mecânica, mesmo em altas temperaturas;
- ii. O encruamento ocorre rapidamente durante a usinagem, o que contribui para o desgaste da ferramenta;
- iii. As ferramentas são sujeitas a altas taxas de desgaste abrasivo, devido aos carbonetos presentes na microestrutura da liga;
- iv. Reações químicas ocorrem devido às altas temperaturas de corte, principalmente quando são utilizadas ferramentas convencionais, o que leva a uma elevada difusão e aumenta a taxa de desgaste;
- v. A adesão das ligas de níquel nas ferramentas de corte é frequente, causando desgaste de entalhe e lascamentos, quando o material se destaca da ferramenta;
- vi. O cavaco gerado é rígido e contínuo, seu controle é complexo, e pode levar a altos desgastes de cratera;
- vii. A baixa condutividade térmica das ligas de níquel gera altas temperaturas na ponta da ferramenta, o que conseqüentemente gera grandes gradientes de temperatura na ferramenta de corte.

Considerando a geometria diversa das peças de Inconel 718 utilizadas industrialmente, serão apresentados resultados específicos do processo de fresamento, por ser um processo que permite a obtenção de diferentes geometrias. Dentre as diversas características dos processos de usinagem, de acordo com Diniz et al. (2000), são características que diferenciam o fresamento:

- i. A ferramenta de corte, chamada fresa, possui arestas cortantes dispostas simetricamente em torno de um eixo.
- ii. A rotação da fresa ao redor do seu eixo proporciona o movimento de corte.

Ainda segundo Diniz et al. (2000), o fresamento pode ser classificado de acordo com a disposição dos dentes ativos da fresa em dois tipos. O primeiro é chamado de fresamento tangencial, que é uma operação na qual os dentes ativos estão na superfície cilíndrica da ferramenta, ou seja, o eixo da fresa é paralelo à superfície que está sendo gerada. Já a segunda forma é chamada de fresamento frontal, uma operação na qual os dentes ativos da fresa estão na superfície frontal da ferramenta, ou seja, o eixo da fresa é perpendicular à superfície gerada.

Assim, pode-se ressaltar que o fresamento é um dos processos de usinagem mais utilizados, devido às suas diferentes formas de operação, que dão a ele a capacidade de usinar diferentes materiais, a enorme variedade de formas que podem ser produzidas, o bom acabamento superficial, a alta taxa de remoção de cavaco e a grande disponibilidade

e variedade de ferramentas.

Desta forma, este artigo tem como objetivo apresentar os principais fatores que dificultam o fresamento do Inconel 718 e as atuais técnicas e ferramentas que estão sendo empregadas para aprimorar esse processo.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Considerando o objetivo de estudar a usinabilidade do Inconel 718, um estudo teórico foi realizado de acordo com a metodologia de Flynn et al. (1990). Para isso foram pesquisados livros e artigos em bases de dados nacionais e internacionais, com termos específicos para busca, Inconel 718, In718, fresamento, milling, usinagem, machining, usinabilidade, machinability, superligas e superalloys. Após o levantamento, foram selecionados os trabalhos representativos e que possuíam tendências e inovações para o fresamento do Inconel 718.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A usinabilidade descreve o quão fácil um material pode ser cortado na forma desejada e pode ser medida através dos seguintes parâmetros: vida útil da ferramenta, taxa de remoção de metal, forças de usinagem, consumo de energia, integridade superficial e forma dos cavacos. Além disso, a usinabilidade pode ser significativamente afetada pelas propriedades do material usinado, propriedades e geometria da ferramenta de corte, condições de corte utilizadas e diversos outros fatores (Ezugwu, 2005).

Entre as propriedades do material usinado que afetam a usinabilidade está a condutividade térmica. A baixa capacidade de conduzir o calor pelo material usinado faz com que o calor seja concentrado na superfície da peça e na ferramenta de corte, gerando problemas como a adesão da liga na ferramenta, conforme ilustrado na Figura 2, reações químicas entre os materiais e queima superficial da peça (Favero Filho, 2018).

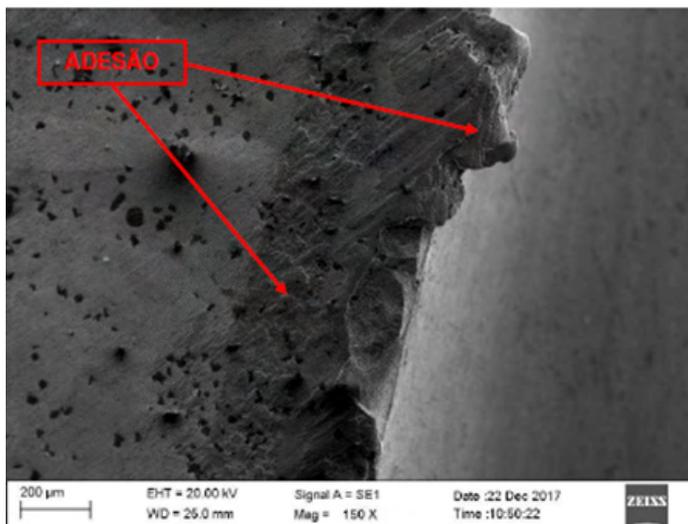


Figura 2. Adesão do Inconel 718 e desgaste da fresa (Favero Filho, 2018).

O Inconel 718 apresenta uma baixa condutividade térmica se comparado com outros metais, sendo um dos fatores responsáveis pela sua baixa usinabilidade. A Tabela 1 contém valores de condutividade térmica para diferentes materiais presentes na indústria metal mecânica, onde é possível notar a baixa condutividade térmica do Inconel.

Material	Condutividade térmica (W/m.K)
Inconel 718	12,6
Aço inoxidável AISI 304	16,2
Aço SAE 1045	51,9
Alumínio 7075-T651	146,4

Tabela 1. Condutividade térmica do Inconel 718 e outros metais. Adaptado de Bozhong (2021), GGD (2021), Norton (2011), Shigley et al. (2005).

A Figura 3 contém um gráfico comparativo entre a dureza medida de forma macro, a microdureza medida na matriz e a microdureza medida sobre um precipitado em uma amostra de Inconel 718. Através da Figura 3, é possível notar a grande variação de dureza entre a matriz e os precipitados, o que em alguns casos pode contribuir para quebra da ferramenta.

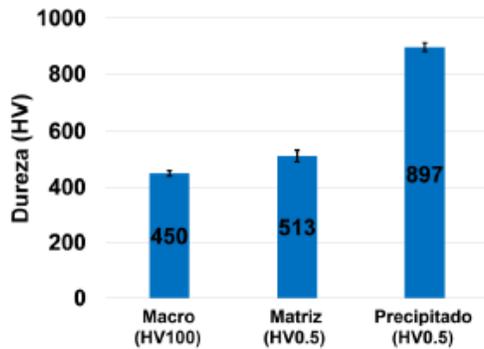


Figura 3. Resultados dos ensaios de dureza do Inconel 718 (Favaro Filho, 2018).

Com isso, é possível perceber que a usinagem do Inconel 718 possui diversos desafios. Conforme comentado, a baixa condutividade térmica, a alta dureza, a presença de carbonetos e a adesão de material são alguns dos fatores que contribuem para a baixa usinabilidade do Inconel 718 quando comparado com outros metais. Neste sentido, Ezugwu (2005) compara a usinabilidade de diferentes materiais, conforme pode ser observado na Figura 4, onde pode-se observar que a usinabilidade do Inconel 718 é aproximadamente 8 vezes menor que a do Alumínio.

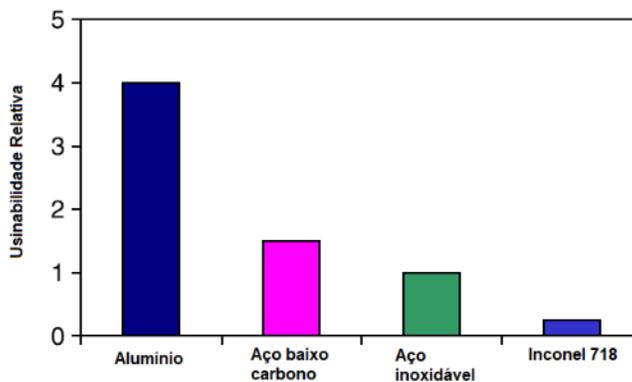


Figura 4. Usinabilidade relativa do Inconel 718 e outros metais (Adaptado de Ezugwu, 2005).

Com o intuito de reduzir estes efeitos causados pelas propriedades do material, as ferramentas de cerâmica vêm sendo utilizadas, principalmente no fresamento de topo, para melhorar a eficiência na usinagem das ligas de níquel. Segundo Finkeldei et al. (2019), as ferramentas de nitreto de silício se destacam por serem mais inertes quimicamente contra átomos de impureza do que as ferramentas de óxido de alumínio. Em seu estudo, Finkeldei et al. (2019) concluíram que as fresas de topo de cerâmica podem aumentar em até 558% o

desempenho do processo, quando comparadas com ferramentas de metal duro, sem afetar a qualidade da superfície.

Çelik et al. (2017) investigaram os mecanismos de desgaste de novas ferramentas de cerâmicas baseadas em SiAlON (um α / β -SiAlON e seu composto reforçado com TiN) durante a fresagem de alta velocidade do Inconel 718, em um tempo de usinagem total de 36 minutos e uma velocidade de corte de 585 m/min, cerca de 10 vezes maiores do que as ferramentas de metal duro podem ser operadas. A conclusão do estudo foi que as fresas sólidas à base de SiAlON podem ser utilizadas para o fresamento em alta velocidade da liga de Inconel 718 sem qualquer desgaste abrasivo e fratura, sendo a difusão o mecanismo de desgaste dominante das ferramentas (Çelik et al., 2017).

Além da opção pelo uso de ferramentas de cerâmica, que resiste às altas temperaturas do processo, outro método comumente utilizado e estudado é a refrigeração e a lubrificação do corte. Um dos métodos que tem apresentado bons resultados é o da refrigeração criogênica de dióxido de carbono (CO₂). De acordo com Halim et al. (2019), o sistema de resfriamento criogênico de CO₂ conseguiu reduzir a temperatura de corte em 80% e, conseqüentemente, prolongar a vida útil da ferramenta em até 70,8%, ambos em relação ao corte a seco.

Neste mesmo sentido, Pereira et al. (2009) compararam as forças de corte e o desgaste da ferramenta entre os processos com refrigeração criogênica de CO₂, mínima quantidade de lubrificante (MQL), refrigeração criogênica de CO₂ + MQL, usinagem a úmido e corte seco. A combinação da refrigeração criogênica de CO₂ com MQL conseguiu reduzir as forças de corte em aproximadamente 21% e aumentar a vida útil da ferramenta em torno de 57% quando comparado somente com MQL. Embora os resultados da combinação sejam um pouco piores se comparados com a usinagem úmida, a utilização da refrigeração criogênica de CO₂ com MQL é mais ecológica, tornando-se a melhor alternativa a ser aplicada (Pereira et al., 2020).

Em outro trabalho, Shokrani e Newman (2018) compararam o desgaste de uma ferramenta de carboneto de tungstênio entre o fresamento por inundação convencional, MQL de óleo vegetal, resfriamento criogênico de LN₂ e resfriamento híbrido (criogênico LN₂ e MQL). Os resultados mostraram que o resfriamento híbrido pode prolongar a vida útil da ferramenta em até 77% quando comparado ao resfriamento por inundação, figura 5, fazendo com que o fresamento em alta velocidade com ferramentas de carboneto de tungstênio seja viável (Shokrani e Newman, 2018).

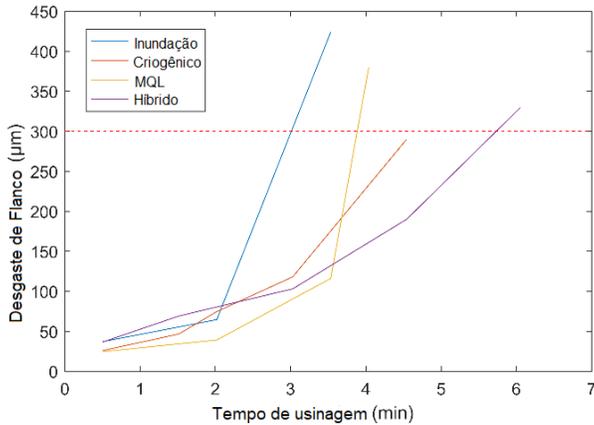


Figura 5. Desgaste de flanco por tempo de usinagem em fresamento de alta velocidade do Inconel 718 (Adaptado de Shokrani e Newman, 2018).

Um método um pouco menos difundido que o uso de lubri-refrigeração é o tratamento térmico criogênico de ferramentas de corte. Os tratamentos térmicos, na maioria das vezes, têm como finalidade melhorar as propriedades mecânicas do material. É comum a realização de tratamentos térmicos nas ferramentas de corte em busca de aumentar a vida útil da ferramenta. Kursuncu (2020) analisou o efeito do tratamento térmico criogênico, aplicado-o em diferentes temperaturas (-145 °C e -196 °C) e diferentes períodos de imersão (24 e 36 horas), na ferramenta de corte de metal duro, com uma taxa de resfriamento de 2 °C / min. A ferramenta CT-1 foi submetida ao tratamento térmico criogênico a -145 °C por 24 horas, CT-2 a -196 °C por 24 horas, CT-3 a 145 °C por 36 horas e CT-4 a -196 °C por 36 horas.

Os resultados obtidos por Kursuncu (2020) mostraram que as ferramentas com tratamento térmico criogênico obtiveram um aumento da resistência ao desgaste, associado ao aumento da dureza, conforme pode ser observado na Figura 6, em todos os parâmetros de corte e uma diminuição nos valores de rugosidade superficial da peça usinada. A amostra CT-1 obteve a menor força de corte e a superfície mais lisa, com uma velocidade de corte de 30 m/min. A amostra CT-2 conseguiu a superfície mais lisa para uma velocidade de corte de 5 m/min e a amostra CT-4 teve o maior aumento da resistência ao desgaste para ambas velocidades de corte (Kursuncu, 2020).

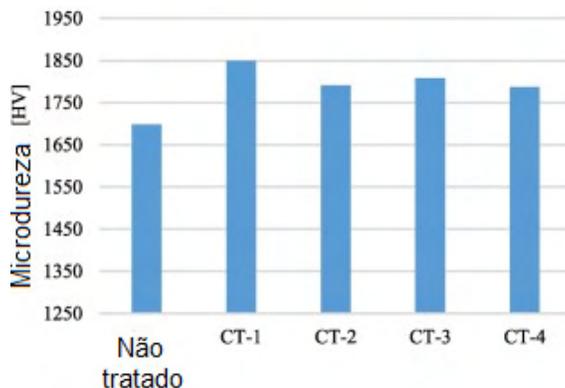


Figura 6. Microdureza das ferramentas não tratada e tratadas termicamente (Adaptado de Kursuncu, 2020).

4 | CONCLUSÃO

Através da análise da literatura, pôde-se obter as seguintes conclusões:

- i. O Inconel 718 possui características específicas que contribuem para sua baixa usinabilidade relativa em relação a outros metais, como a baixa condutividade térmica e a presença de carbonetos e precipitados em sua microestrutura.
- ii. As ferramentas de cerâmica podem ser utilizadas no fresamento em alta velocidade do Inconel 718, obtendo um melhor desempenho e menor desgaste em comparação as ferramentas de metal duro.
- iii. A refrigeração criogênica de dióxido de carbono (CO₂) no fresamento de Inconel 718 conseguiu reduzir a temperatura de corte e aumentar a vida útil da ferramenta em comparação ao corte a seco.
- iv. O resfriamento híbrido (criogênico + MQL) conseguiu reduzir as forças de corte e aumentar a durabilidade da ferramenta em relação ao corte a seco, a MQL e a refrigeração criogênica, além de ser menos prejudicial ao meio ambiente do que o resfriamento por inundação, viabilizando o fresamento em alta velocidade do Inconel 718.
- v. O tratamento térmico criogênico aplicado nas ferramentas de corte obteve um resultado superior em relação à ferramenta não tratada, aumentando a dureza, a resistência ao desgaste e diminuindo a rugosidade superficial.

REFERÊNCIAS

Bozhong Metal Group. **Inconel 718/UNS N07718 Sheet/bar/pipe**. <http://www.bzmetal.com/product_detail/inconel-718/uns-n07718-sheet/bar/pipe-15106279669339980.html>. Acesso em junho de 2021.

Çelik, A., Alağaç, M. S., Turan, S., Kara, A., Kara, F. **Wear behavior of solid SiAlON milling tools during high speed milling of Inconel 718**. *Wear*, v. 378-379, pp. 58-67, 2017.

De Oliveira, D. **Retificação de Inconel 718 com Multicamadas de Grafeno Dispersas em Fluido de Corte Aplicado via Técnica MQL**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia – MG, 2017.

Diniz, A. E., Marcondes, F. C., Coppini, N. L. **Tecnologia da Usinagem dos Materiais**. Mm Editora, São Paulo, 2000.

Ezugwu, E. O., Whang, Z. Machado, A. R. **The machinability of nickel-based alloys: a review**. Journal of Materials Processing Technology, v. 86, pp. 1-16, 1999.

Ezugwu, E. O. **Key improvements in the machining of difficult-to-cut aerospace superalloys**. International Journal of Machine Tools & Manufacture, v. 45, pp. 1353-1367, 2005.

Favaro Filho, A. **Fresamento de topo do Inconel 718 com ferramentas de metal duro microgrãos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia – MG, 2018.

Finkeldei, D., Sexuauer, M., Bleicher, F. **End milling of Inconel 718 using solid Si₃N₄ ceramic cutting tools**. Procedia CIRP, v. 81, pp. 1131-1135, 2019.

Flynn, B.B., Sakakibara, S., Schroeder, R.G., Bates, K.A., Flynn, E.J. **Empirical research methods in operations management**. Journal of operations management v. 9, pp. 250-284. 1990.

GGD Metals. **Alumínio 7075-T651**. <<https://www.ggdmetals.com.br/wp-content/uploads/2020/07/GGD-7075-t651-Alum%C3%ADnio.pdf>>. Acesso em junho de 2021.

Halim, N. H. A., Haron, C. H. C., Ghani, J. A., Azhar, M. F. **Tool wear and chip morphology in high-speed milling of hardened Inconel 718 under dry and cryogenic CO₂ conditions**. Wear, v. 426-427, pp. 1683-1690, 2019.

Kursuncu, B. **Influence of cryogenic heat-treatment soaking period and temperature on performance of sintered carbide cutting tools in milling of Inconel 718**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 92, pp. 105323, 2020.

Machado, A. R., Abrão, A. M., Coelho, R. T., Da Silva, M. B. **Teoria da Usinagem dos Materiais**. Editora Blucher, São Paulo, 2009.

Norton, R. L. **Projeto de Máquinas**. Bookman Editora, Porto Alegre, 2011.

Pereira, O., Celaya, A., Urbikaín, G., Rodríguez, A., Fernández-Valdivielso, A., De Lacalle, L. N. L. **CO₂ cryogenic milling of Inconel 718: cutting forces and tool wear**. Journal of Materials Research and Technology, v. 9, pp. 8459-8468, 2020.

Shigley, J. E., Mischke, C. R., Budynas, R. G. **Projeto de Engenharia Mecânica**. Bookman Editora, Porto Alegre, 2005.

Shokrani, A., Newman, S. T. **Hybrid cooling and lubricating technology for CNC milling of Inconel 718 nickel alloy**. Procedia CIRP, v. 77, pp. 215-218, 2018.

Sugahra T., Neto C. M., Reis D. A. P., Hirschmann A. C. O., Piorino Neto F. **Estudo do comportamento em fluência da superliga Inconel 718**. Anais do 15° Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XV ENCITA, São José dos Campos, São Paulo, Brasil, 2009.

SOBRE O ORGANIZADOR

GILBERTO JOÃO PAVANI - Possui graduação em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (1991), especialização em Análise de Sistemas pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (1994), licenciatura em Informática pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (1996), especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Unisinos (2001), mestrado em Ciência da Computação pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2003) e doutorado em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (em andamento). Atualmente é professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS). Tem experiência em informática, engenharia mecânica, segurança do trabalho, materiais compósitos e poliméricos e participando dos grupos de pesquisa Programas Especiais em Saúde (IPA/RS) e Pesquisa em Polímeros Avançados (IFRS), além de ter publicado vários artigos científicos e livros na área de Engenharia Mecânica.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Aço carbono de baixa liga 14
Aço carbono de baixa liga e alta resistência 14
Agente compatibilizante 3, 10

B

Blenda polimérica 3

C

Citotoxicidade 95, 96, 103
Corrosão 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 106

D

Desfosforação 54, 55, 56, 57, 59, 62, 63, 64, 65, 66
Doadores de óxido nítrico 94, 96, 101

E

Elastômero termoplástico 4
Extratos vegetais 67, 69, 70, 75, 79, 80

F

Ferramentas de cerâmica 105, 110, 111, 113
Ferro-gusa 54, 55, 56, 57, 58, 59, 62, 66
Filme de óxido de Titânio - TiO₂ 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 59
Fotocatálise 27, 32, 39, 41
Fotocromismo 27
Fresamento 105, 107, 108, 110, 111, 112, 113, 114

H

Hidratos de gás 85, 86, 91

I

Inconel 718 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115
Inibidores da linha verde 67, 69
Inibidores de corrosão 67, 69, 70, 74, 75, 76, 79, 81, 82
Inibidores de hidratos de gás 85

Inibidores poliméricos 85, 87

Inibidores sintéticos 67

M

Manufatura aditiva 14, 15

Manufatura aditiva por arco elétrico - WAAM 14

O

Óxido nítrico 94, 95, 96, 97, 100, 101, 102, 103, 104

P

Poli (ácido láctico) - PLA 1, 2, 4

Poliuretano termoplástico 1, 3, 4

Pré-tratamento de ferro-gusa 55, 56

Propriedades mecânicas 11, 15, 68, 73, 105, 106, 112

Protocolo de alto rendimento 85

R

Resfriamento criogênico 105, 111

S

Spin-coating 27, 28, 30, 31

T

Termodinâmica computacional 54, 57, 63, 66

Testes não destrutivos 15

Tratamento térmico 15, 29, 33, 34, 35, 41, 42, 73, 105, 112, 113

Trióxido de Tungstênio - WO₃ 27

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

Collection:

APPLIED MATERIALS ENGINEERING


Ano 2022

 www.atenaeditora.com.br
 contato@atenaeditora.com.br
 @atenaeditora
 www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Collection:

APPLIED MATERIALS ENGINEERING


Ano 2022