



Henrique Ajuz Holzmann
(Organizador)

Engenharia & ciência dos materiais



Henrique Ajuz Holzmann
(Organizador)

Engenharia & ciência dos materiais

Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Bruno Oliveira

Camila Alves de Cremo

Daphynny Pamplona

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 Cremo
Correção: Mariane Aparecida Freitas
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizador: Henrique Ajuz Holzmann

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

E57 Engenharia e ciência dos materiais / Organizador Henrique Ajuz Holzmann. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2022.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-258-0203-9

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.039220906>

1. Engenharia. I. Holzmann, Henrique Ajuz (Organizador). II. Título.

CDD 620

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora

Ponta Grossa – Paraná – Brasil

Telefone: +55 (42) 3323-5493

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br



DECLARAÇÃO DOS AUTORES

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



DECLARAÇÃO DA EDITORA

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



APRESENTAÇÃO

A engenharia de materiais, se tornou um dos grandes pilares da revolução técnica industrial, devido a necessidade de desenvolvimento de novos materiais, que apresentem melhores características e propriedades físico-químicas. Grandes empresas e centros de pesquisa investem maciçamente em setores de P&D a fim de tornarem seus produtos e suas tecnologias mais competitivas.

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

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

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

Boa leitura.

Henrique Ajuz Holzmann

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DA %FEO NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE MISTURAS DESFOSFORANTES E DA GRANULOMETRIA DA CAL NA EFICIÊNCIA DE DESFOSFORAÇÃO DE FERRO GUSA

Caio Vaccari Silva
Raphael Mariano de Souza
Victor Bridi Telles
Estefano Aparecido Vieira
José Roberto de Oliveira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.0392209061>

CAPÍTULO 2..... 18

DIMINUIÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL NO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO DE FERRO GUSA VIA KR

Elton Volkers do Espírito Santo
Flaviani Marculano Marchesi
Heitor Cristo Clem de Oliveira
Silas Gambarine Soares
Henrique Silva Furtado
Felipe Fardin Grillo
José Roberto de Oliveira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.0392209062>

CAPÍTULO 3..... 32

FOTOCROMISMO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE FILMES DE TiO₂ OU DE TiO₂ CONTENDO DOIS DIFERENTES PRECURSORES DE TUNGSTÊNIO

Luana Góes Soares da Silva
Annelise Kopp Alves

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.0392209063>

CAPÍTULO 4..... 50

COMPÓSITO POLIMÉRICO DE FIBRAS DE JUTA E VIDRO-E COMO POTENCIAL USO EM PRÓTESES/ÓRTESES: PROPRIEDADES MECÂNICAS E CONFIGURAÇÕES

Sérgio Renan Lopes Tinô
Manoel Ivany de Queiroz Júnior
Vinicius Carvalhaes
Thamise Sampaio Vasconcelos Vilela
Ana Cláudia Juliano Carvalho
Lucas Teles Oliveira
Paula Micaelly Ferreira Bueno

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.0392209064>

CAPÍTULO 5..... 65

ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES DE ADESIVOS À BASE DE RESINA

EPÓXI

Silvana de Abreu Martins
Alan Sala Bourguignon
Carlos Alberto Moreira da Silva Netto

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.0392209065>

CAPÍTULO 6..... 78

A MINERAÇÃO E O USO DOS MINERAIS EM ELEMENTOS DO COTIDIANO: AS CASAS

Rafaela Baldí Fernandes
Ian Henrique Pires

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.0392209066>

CAPÍTULO 7..... 86

A MINERAÇÃO E O USO DOS MINERAIS EM ELEMENTOS DO COTIDIANO: COSMÉTICOS

Rafaela Baldí Fernandes
Caroline das Dôres Zeferino

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.0392209067>

CAPÍTULO 8..... 95

A MINERAÇÃO E O USO DOS MINERAIS EM ELEMENTOS DO COTIDIANO: O LÁPIS

Rafaela Baldí Fernandes
Débora Pimentel de Carvalho Costa

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.0392209068>

CAPÍTULO 9..... 106

ESTUDO DE CONTRIBUIÇÃO DA ESPÉCIE *Guatteria schomburgkiana* DA AMAZÔNIA PARA USO NO SETOR INDUSTRIAL DE BASE FLORESTAL

Jício Saraiva Pinho
Syme Regina Souza Queiroz
Vera Lúcia Dias da Silva
Nilton Cesar Almeida Queiroz

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.0392209069>

CAPÍTULO 10..... 115

MANIFESTAÇÕES PATOLÓGICAS EM REVESTIMENTOS ARGAMASSADOS – ESTUDO DE CASO - SANTO ÂNGELO - RS

João da Jornada Fortes Neto
Mariana da Silva Ferreira Fortes
Eliara Marin Piazza

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.03922090610>

SOBRE O ORGANIZADOR..... 132

ÍNDICE REMISSIVO..... 133

CAPÍTULO 1

ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DA %FeO NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE MISTURAS DESFOSFORANTES E DA GRANULOMETRIA DA CAL NA EFICIÊNCIA DE DESFOSFORAÇÃO DE FERRO GUSA

Data de aceite: 01/06/2022

Caio Vaccari Silva

Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo
Vitória, ES, Brasil

Raphael Mariano de Souza

Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo
Vitória, ES, Brasil

Victor Bridi Telles

Doutor em Engenharia Química, Universidade de São Paulo
São Paulo, SP, Brasil

Estefano Aparecido Vieira

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

Contribuição técnica ao 50º Seminário de Aciaria, Fundação e Metalurgia de Não-Ferrosos, parte integrante da ABM Week 2019, realizada de 01 a 03 de outubro de 2019, São Paulo, SP, Brasil.

RESUMO: No presente trabalho foi proposto uma análise da eficiência de desfosforação de uma

mistura padrão M1 e outras três misturas, onde foi realizado um aumento progressivo da %FeO em sua composição química (5%, 10% e 15%). Além disso, esta mistura padrão M1 foi testada utilizando-se CaO em duas granulometrias diferentes, uma mais fina (M1A) e uma mais grosseira (M1). Os testes experimentais foram realizados a uma temperatura de 1400°C, com agitação de 450 RPM, em um forno de resistência. Para a análise das propriedades da escória, foram realizadas simulações através do software de termodinâmica computacional *FactSage 7.2* e análises de imagens obtidas da superfície do cadinho ao final dos experimentos no software *Quantikov*. A mistura M1 apresentou melhor desempenho do que as misturas onde foi adicionada uma maior quantidade de FeO, visto que foi observado que à medida que a %FeO nas misturas é aumentada, a eficiência de desfosforação diminui. Além disso, a utilização de uma granulometria grosseira mostrou-se mais eficiente do que a granulometria fina, devido a maior aglomeração causada por essa. Esses resultados corroboraram as equações utilizadas para calcular o Fator de Desfosforação (FDeP), calculado para correlacionar as propriedades termodinâmicas das misturas desfosforantes e a eficiência de desfosforação.

PALAVRAS-CHAVE: Desfosforação de Ferro-Gusa; Termodinâmica Computacional; Análise de imagens.

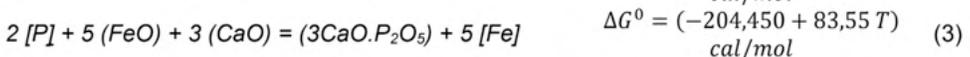
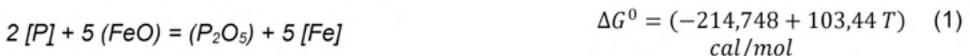
STUDY OF THE EFFECT OF %FeO VARIATION IN CHEMICAL COMPOSITION OF DEPHOPHORIZATION MIXTURES AND CAO GRANULOMETRY ON THE EFFICIENCY OF DEPHOPHORIZATION

ABSTRACT: In the present work an analysis of the dephosphorizing efficiency of a standard mixture M1 and other three mixtures with increasing percentage of FeO (5%, 10% and 15%) were proposed. Besides those experiments, the standard mixture M1 was tested using two different CaO granulometries, a fine one (M1A) and a coarse one (M1). Experimental tests were carried out at a temperature of 1400°C, with constant agitation of 450 RPM in a resistance heated furnace. Simulations were also performed through computational thermodynamics software *FactSage 7.2* and analyzes of images of the surface of the crucible obtained at the end of the experiments were analyzed through the software *Quantikov*. The mixture M1 yield better efficiency than the other with the increased amount of FeO, since it was observed that as the %FeO in the mixtures increases, the dephosphorization efficiency decreases. Besides those results, using a coarse granulometry yield better results than using fine granulometry, since it generates more particles agglomeration than the coarse one. These results corroborate the equation use to calculate the Fator de desfosforação (FDeP), calculated to correlate slags thermodynamical properties and dephosphorization efficiency.

KEYWORDS: Hot Metal Dephosphorization; Computational Thermodynamics; Image analysis.

1 | INTRODUÇÃO

Segundo Turkdogan [1] a reação de desfosforação se dá através da oxidação do fósforo presente no metal pelo o oxigênio fornecido a partir do óxido de ferro presente na escória, como exposto na Equação 1, e posterior fixação do pentóxido de fósforo pela cal presente na escória, através da reação dada na Equação 3. A Equação 3 é proveniente da soma das Equações 1 e 2.



Esta reação é exotérmica e será favorecida, até certo ponto, pela diminuição da temperatura do processo. Desta forma, a reação se processa com maior eficiência termodinâmica na temperatura de pré-tratamento de ferro-gusa (1400°C).

Wei e colaboradores [2] assumem que a cinética de desfosforação é controlada pelo transporte de massa do fósforo no metal e na escória e, de maneira global, utilizam a Equação (4) para se estudar os parâmetros cinéticos associados ao processo de desfosforação.

$$-\frac{d[\%P]}{d(t)} = \frac{k' \rho A}{W} ([\%P] - [\%P]_{eq}) \quad (4)$$

Onde $-\frac{d[\%P]}{d(t)}$: taxa de desfosforação (%P/min), k' : coeficiente global de transferência de massa (m/s), ρ : a densidade do metal (kg/m³), A : área superficial (m²), W : massa do metal (kg), $[\%P]$: quantidade de fósforo em um dado tempo t e $[\%P]_{eq}$: quantidade de fósforo no equilíbrio.

Broseghini [3] e Broseghini *et. al.* [4] desenvolveram as Equações (5) e (6) para prever a eficiência de desfosforação através de um parâmetro chamado Fator de Desfosforação (FDeP), que é baseado nas propriedades termodinâmicas das escórias, como atividade do CaO, atividade do FeO e a porcentagem de líquidos e sólidos na escória. A Equação (5) é utilizada para prever a eficiência a partir das propriedades das escórias finais e a Equação (6) a partir das misturas iniciais.

$$FDeP = a_{CaO} + a_{FeO} + (N_{Liquido} - N_{Solido}) \times 0,75 \quad (5)$$

$$FDeP = a_{CaO} + a_{FeO} + (N_{Liquido} - N_{Solido}) \times 1,66 \quad (6)$$

Os autores determinaram que as melhores misturas desfosforantes foram aquelas que apresentaram, termodinamicamente, a maior atividade do CaO e atividade do FeO possíveis, apresentando a menor quantidade possível de sólidos.

Portanto, este estudo agregou os conhecimentos obtidos através da termodinâmica computacional com testes experimentais em laboratório para desenvolver misturas desfosforantes e estudar a correlação do efeito dos principais parâmetros do processo e das propriedades das misturas desfosforantes com a eficiência de desfosforação, encontrando as melhores condições para eliminação eficiente de fósforo do ferro-gusa. Além disso, busca encontrar e validar o modelo empírico do fator de desfosforação (FDeP) para a predição da eficiência das misturas desfosforantes em testes experimentais.

2 | DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

A Tabela 1 mostra as misturas estudadas e as condições operacionais utilizadas.

Exp.	Composição (%)					Temp. (°C)	Massa (g)	Rotação (RPM)	Granulometria
	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO				
M1A	60,28	37,40	1,51	0,63	0,18	1400	70	450	42 μm
M1	60,28	37,40	1,51	0,63	0,18	1400	70	450	1 a 3mm
M2	65,00	32,68	1,51	0,63	0,18	1400	70	450	1 a 3mm
M3	70,00	27,68	1,51	0,63	0,18	1400	70	450	1 a 3mm
M4	75,00	22,68	1,51	0,63	0,18	1400	70	450	1 a 3mm

Tabela 1 – Composição química das misturas desfosforantes e condições operacionais propostas.

O ferro-gusa utilizado no estudo foi fornecido pela ArcelorMittal Tubarão. Devido as dimensões e peso dos tarugos de ferro-gusa recebidos, foi realizada uma fusão e lingotamento prévio deste ferro-gusa, visando sua homogeneização e adequação ao tamanho necessário para os experimentos. O ferro-gusa lingotado foi então fracionado em pedaços menores, com composição química e massa adequados para sua utilização em cadinhos com capacidade para 1kg de material. A composição química deste material é fornecida na Tabela 2.

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Fe
(%)	4,41	0,30	0,22	0,06	0,052	94,94

Tabela 2 - Composição química nominal do ferro-gusa.

A cal granulada utilizada neste trabalho foi obtida a partir do calcário calcítico fornecido pela ArcelorMittal Tubarão, que foi triturado com a utilização de um triturador manual até atingir a granulometria desejada e calcinado a 900°C por uma hora, a fim de obter CaO a partir do CaCO₃ com a liberação de CO₂. Sua granulometria foi analisada por peneiramento manual e a Tabela 3 mostra a porcentagem retida em cada uma das peneiras, bem como a massa retida em cada uma delas. Sendo que 90% das partículas encontraram-se acima de 1mm e abaixo de 3mm, é possível aproximar a faixa granulométrica da cal obtida da faixa entre 1 a 3mm.

A cal obtida comercialmente, da marca Sigma-Aldrich, foi analisada utilizando um aparelho Malvern Mastersizer 2000 e o resultado obtido é mostrado na Figura 1. O diâmetro médio onde se situam 90% das partículas analisadas, obtido foi de aproximadamente 42 μm .

2.1.1 Metodologia dos testes experimentais

Inicialmente o cadinho vazio foi pré-aquecido em uma mufla até 300°C. Ao chegar nessa temperatura, este foi carregado com aproximadamente 1kg de ferro-gusa e inserido no forno de resistência a 1400°C. O teste foi iniciado com a injeção do gás argônio a fim de manter a atmosfera interna do forno inerte, evitando a oxidação do metal. O ferro-gusa, nas condições supracitadas, leva aproximadamente 40 minutos para fundir totalmente. Após constatada a completa fusão, foi retirada uma amostra inicial do metal (utilizando-se um amostrador a vácuo) a fim de analisar a composição química inicial do mesmo. A Figura 1 mostra uma foto do forno utilizado nos testes.

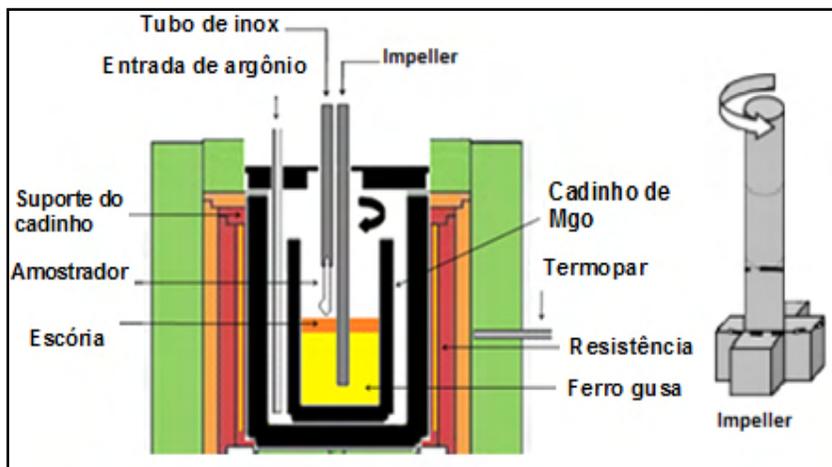


Figura 1. Forno de Resistência utilizado durante os testes.

Após a retirada da amostra inicial, foi iniciado o processo de adição da mistura desfosforante ao banho de ferro-gusa. A adição é realizada com o auxílio de um funil acoplado a um tubo de aço inoxidável e esse processo consiste primeiramente na adição de toda a massa de Fe_2O_3 e parte do CaO . Essa massa reagiu com o ferro-gusa por 1 minuto e 30 segundos, visando que este Fe_2O_3 se torne totalmente FeO e a escória se apresente totalmente líquida. Após esse tempo, a massa restante de CaO e dos outros reagentes (Al_2O_3 , MgO e SiO_2) foi adicionada e a mistura reagiu em estado estacionário por 30 segundos. Após esse processo de adição, a agitação foi iniciada. A agitação, feita em 450RPM foi realizada durante todo o experimento, exceto durante os períodos de amostragem.

Durante os experimentos, a agitação foi desligada e o metal foi amostrado cinco vezes, nos tempos 0, 3, 6, 9, 15 e 20 minutos, totalizando 7 amostragens por experimento. As amostragens foram realizadas com amostradores à vácuo de quartzo. Ao ser introduzido no interior do banho metálico a parte inferior destes amostradores se rompem e sugam o metal para o interior do amostrador.

Estes amostradores são inseridos em hastes longas de aço inoxidável, possibilitando uma amostragem segura e confiável.

2.1.2 Análise Química

Ao final dos 20 minutos de experimento, os testes foram finalizados e as amostras retiradas em todos os tempos foram enviadas para análise química no Laboratório de Ensaio e Análises em Materiais – LAMAT CETEF em Minas Gerais. O carbono e o enxofre foram analisados através do método de combustão direta infravermelho e os demais elementos foram analisados através do método de espectrometria de emissão atômica

com plasma acoplado (ICP).

Após o recebimento dos resultados das análises químicas, foi calculada a eficiência de cada processo, segundo a Equação (1).

$$\eta(\%) = \frac{[\%P]_{inicial} - [\%P]_{final}}{[\%P]_{inicial}} \times 100 \quad (1)$$

Onde [%P]_{inicial} é a porcentagem inicial de fósforo no ferro-gusa e [%P]_{final} é a porcentagem final de fósforo do experimento.

2.1.3 Análise termodinâmica computacional

A análise termodinâmica computacional das misturas iniciais e das escórias finais utilizou o software *FactSage 7.2*, utilizando os bancos de dados FToxid e FTmisc. O sub-banco de dados utilizado foi o SlagA. A simulação consistiu na determinação das propriedades termodinâmicas destes experimentos em cada uma dessas etapas, na temperatura de trabalho proposta (1400°C). Nessas simulações foram determinadas as fases formadas, fração de fase líquida e sólida, teor de fósforo de equilíbrio, a atividade do CaO e FeO na mistura inicial e na escória final e a viscosidade das escórias. Os resultados obtidos pela termodinâmica computacional permitiram avaliar a capacidade de remoção de fósforo das escórias do ponto de vista termodinâmico, de modo a melhorar a validade dos resultados experimentais.

2.1.4 Cálculo do Fator de Desfosforação (FDeP)

O fator de desfosforação é calculado através da atividade do CaO (a_{CaO}), atividade do FeO (a_{FeO}), fração molar de líquido ($N_{Líquido}$) e fração molar do sólido ($N_{Sólido}$). Essas propriedades termodinâmicas, obtidas segundo o item 2.1.4, são utilizadas nas Equações (5) e (6) propostas por Broseghini [3] e Broseghini *et. al.* [4].

$$FDeP = a_{CaO} + a_{FeO} + (N_{Líquido} - N_{Sólido}) \times 0,75 \quad (5)$$

$$FDeP = a_{CaO} + a_{FeO} + (N_{Líquido} - N_{Sólido}) \times 1,66 \quad (6)$$

2.1.5 Análise das imagens das misturas desfosforantes

Ao final dos experimentos, uma imagem da superfície do cadinho foi obtida utilizando-se uma câmera convencional, a uma altura de aproximadamente 1m de altura com zoom de 2x.

A análise das imagens obtidas utilizou o *software Quantikov*. Esse *software* é capaz de estimar o tamanho e a área total ocupada pelas partículas da escória através da diferença de cor entre os pixels de imagens binárias geradas a partir das imagens obtidas originalmente com a câmera convencional. Esses resultados serão utilizados para avaliar a aglomeração das partículas e a distribuição da área ocupada pela escória nestes

experimentos. Essa análise buscou avaliar, até certo ponto, o componente cinético que exerce influência no resultado final da eficiência das escórias de desfosforação.

2.2 Resultados e Discussão

2.2.1 Resultados experimentais para os testes experimentais com variação da %FeO (M1-M4)

Na Tabela 3, mostra-se o resultado da análise química do fósforo em todos os tempos de amostragem, de acordo com a metodologia exposta previamente, e a eficiência do processo.

Exp.	Elemento	Inicial (0)	3	6	9	15	20	$\eta(\%)$
M1	P	0.06	0.034	0.029	0.024	0.021	0.020	67.40
M2	P	0.06	0.032	0.029	0.025	0.026	0.026	56.63
M3	P	0.06	0.032	0.029	0.027	0.026	0.026	54.10
M4	P	0.06	0.029	0.026	0.026	0.025	0.027	53.61

Tabela 3 - Resultados da análise química do fósforo das amostras em todos os tempos propostos.

É notável que a mistura desfosforante M1, que apresentou em sua composição química 60,28% de FeO, apresentou a melhor eficiência de eliminação do fósforo, atingindo 67,40% de eficiência. As outras misturas desfosforantes estudadas atingiram menores eficiências, sendo M2 (56,63%), M3 (54,10%) e M4 (53,61%), respectivamente. A Figura 3 (A) mostram o comportamento do fósforo ao longo do tempo de experimento e Figura 3 (B) mostra este mesmo comportamento em termos de $\%P/\%P_0$.

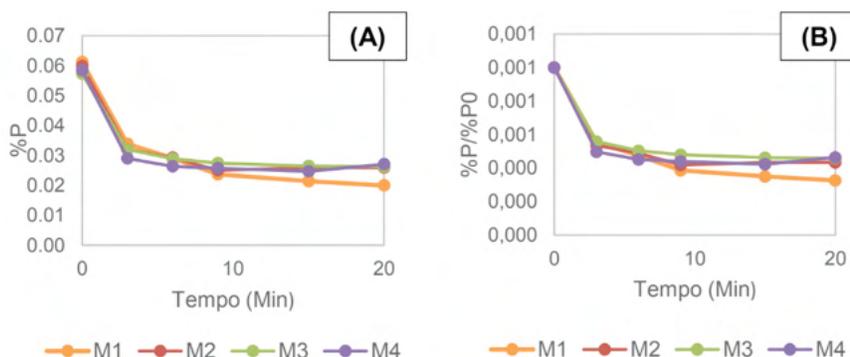


Figura 3. Comportamento do fósforo ao longo do tempo de experimento. Em (A) $\%P \times \text{Min}$ em (B) $\%P/\%P_0 \times \text{Min}$.

Essa melhor eficiência encontrada para a mistura M1, mostrada na Figura 3,

pode ser explicada pelas melhores propriedades termodinâmicas e cinéticas que esta mistura possivelmente apresenta durante todo o tempo de processo, quando comparada com os experimentos M2, M3 e M4. É notável o comportamento assintótico das curvas de desfosforação, onde há uma diminuição acentuada da porcentagem de fósforo até aproximadamente 6min de experimento e uma diminuição lenta até 20min de experimento. As propriedades termodinâmicas das misturas foram melhores avaliadas na análise termodinâmica computacional.

2.2.2 Análise termodinâmica computacional inicial para os testes experimentais com variação da %FeO (M1-M4)

As misturas desfosforantes estudadas tiveram suas propriedades termodinâmicas avaliadas utilizando-se simulações termodinâmicas computacionais no *software FactSage 7.2*, a uma temperatura de 1400°C. Os resultados encontrados são mostrados na Tabela 4.

Exp.	aCaO	aFeO	Sólidos Formados (%)		%Liq	%Sól	%P _{eq}	Viscosidade (Poise)	η(%)
			CaO	Fe					
M1	1,000	0,385	100,0%	0,00%	99,57	0,43	1,94E-4	0.228	67,40
M2	0,692	0,487	0,00%	0,00%	100,00	0,00	2,64E-4	0.202	56,63
M3	0,472	0,591	0,00%	0,00%	100,00	0,00	3,42E-4	0.175	54,10
M4	0,322	0,683	0,00%	0,00%	100,00	0,00	6,28E-4	0.152	53,61

Tabela 4 - Resultado do tratamento termodinâmico computacional inicial.

Como esperado pela termodinâmica clássica, a medida em que se aumenta a %FeO na composição química das misturas, a atividade da cal (aCaO) diminui e a atividade do óxido de ferro aumenta (aFeO). Além disso, esse aumento reflete diretamente na formação de sólidos, visto com o aumento da porcentagem de FeO de 60,28% para 65% a escória passa a se apresentar totalmente líquida inicialmente, ao invés de apresentar a formação de CaO sólido. Esse comportamento persiste para os aumentos subsequentes no teor de FeO da composição química. Essa diminuição na atividade do CaO é uma das principais responsáveis pela diminuição na eficiência de desfosforação, visto que a dissolução e reatividade da cal são essências para a eliminação do fósforo do ferro-gusa. A partir das propriedades obtidas na Tabela 4 e da Equação (3) foram calculados os FDeP para cada umas das misturas. Esses valores foram plotados em uma curva são mostrados na Figura 4, relacionando o FDeP com a eficiência de desfosforação.

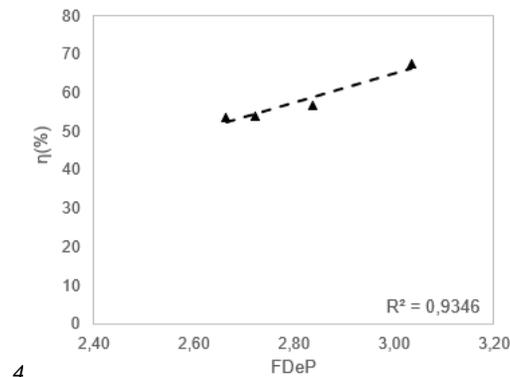


Figura 4. Gráfico obtido entre o FDeP e a eficiência de desfosforação para as misturas iniciais.

O aumento do FDeP refletiu diretamente em um aumento da eficiência de desfosforação, indicando que há uma forte relação entre as propriedades termodinâmicas iniciais das misturas estudadas (aCaO, aFeO, Nlíquido e Nsólido) e a eficiência de desfosforação. Este resultado também corrobora que as melhores misturas desfosforantes serão aquelas que apresentarem como propriedades termodinâmicas a maior atividade do CaO, maior atividade do FeO e porcentagem de líquidos possíveis. Este resultado está conforme o publicado por Broseghini *et. al.* [4].

O coeficiente de determinação da Figura 3, $R^2 = 0,9346$, indica que o modelo proposto se ajusta adequadamente aos dados colhidos para as misturas iniciais e que, portanto, a Equação (3) pode ser utilizada para prever a eficiência dos experimentos de desfosforação, desde que sejam mantidas as condições operacionais.

2.2.3 Análise termodinâmica computacional final para os testes experimentais com variação da %FeO (M1-M4)

As análises termodinâmicas finais foram realizadas através da composição química das escórias finais, obtida por balanço de massa. As composições estão apresentadas na Tabela 9.

Exp.	Composição (%)							Massa (g)
	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	
M1	20.19	58.36	15.52	0.98	0.28	2.56	2.11	44.85
M2	14.68	59.53	18.45	1.15	0.33	3.85	2.02	38.42
M3	12.20	56.89	21.19	1.29	0.37	5.97	2.09	34.06
M4	29.37	43.10	19.94	1.20	0.34	4.10	1.95	36.83

Tabela 9 - Composição química e massa das escórias finais do processo de desfosforação.

A composição química das escórias finais obtidas pelo balanço de massa se aproxima do estudado por Turkdogan [2]. O autor estudou escórias de aciaria à oxigênio e determinou que a soma dos componentes FeO + CaO + SiO₂ + MgO em uma escória típica deve se situar entre 88% e 92%. Na Tabela 9, todas escórias encontradas possuem uma relação próxima a esses valores.

Em seguida, a composição química encontrada foi simulada no software FactSage 7.2, a uma temperatura de 1400°C. Os resultados encontrados são mostrados na Tabela 10.

Mistura	aCaO	aFeO	Sólidos Formados (%)				%Líq	%Sól	η (%)
			CaO	C2S*	C3S*	CSPX*			
M1	1.000	0.286	23,37%	0.00%	76,62%	0.00%	68.96	31.04	67,40
M2	1.000	0.247	7.07%	0.00%	92.92%	0.00%	58.65	41.35	56,63
M3	0.973	0.210	0.00%	37,22%	62,78%	0.00%	59.20	40.80	54,10
M4	0.180	0.650	0.00%	80,65%	0.00%	19,34%	77.22	22.78	53,61

*C2S: 2CaO.SiO₂ / *C3S: 3CaO.SiO₂ / *CSPX: Ca₇P₂Si₂O₁₆

Tabela 10 - Resultado do tratamento termodinâmico computacional final para os experimentos.

Nota-se que à medida que o teor de FeO aumenta nas escórias, a atividade do CaO diminui e atividade do FeO aumenta. Esse resultado, como mostrado, altera o padrão de formação de sólidos, diminuindo a formação de CaO e C2S e aumentando a formação de C3S e CSPX sólidos.

É possível afirmar que, conforme estudado por Broseghini *et. al.* [4] o aumento da quantidade e o tipo de sólidos formados, além da diminuição da atividade do CaO, promovem uma diminuição na eficiência de desfosforação, visto que ambas as situações diminuem a reatividade da escória com o banho de ferro-gusa.

A partir das propriedades obtidas na Tabela 10 e da Equação (2) foram calculados os FDeP para cada umas das escórias finais. Esses valores foram plotados em uma curva são mostrados na Figura 5, relacionando o FDeP com a eficiência de desfosforação.

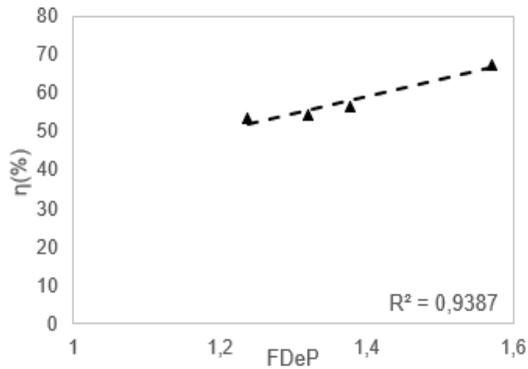


Figura 5. Gráfico obtido entre o FDeP e a eficiência de desfosforação para as escórias finais.

Novamente, as escórias que apresentarem como propriedades termodinâmicas a atividade do CaO igual a unidade e a maior atividade do FeO e porcentagem de líquidos possíveis, apresentarão melhor eficiência de desfosforação. Essas conclusões estão de acordo com o encontrado em literatura.

O coeficiente de determinação da Figura 5, $R^2 = 0,9387$, indica que o modelo proposto se ajusta adequadamente aos dados colhidos para escórias finais e que a Equação (2) pode ser usada pra prever a eficiência de desfosforação a partir das propriedades termodinâmicas das escórias finais.

2.2.4 Análise de imagem das misturas desfosforantes para os testes experimentais com variação da %FeO (M1-M4)

A análise de imagens é essencial para complementar e buscar o entendimento de parte dos efeitos cinéticos que ocorrem durante os experimentos de desfosforação. As misturas M1 até M4 tiveram suas imagens superficiais analisadas no *software Quantikov*. As Figuras 6 (A), (B), (C) e (D) mostra as imagens originais cortadas no tamanho do diâmetro do cadinho.

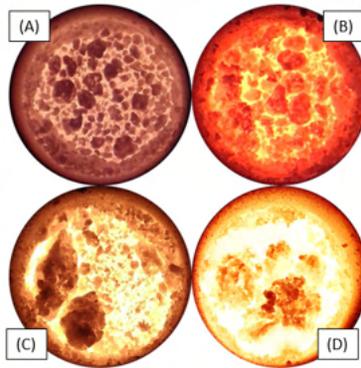


Figura 6. Imagens M1 (A), M2 (B), M3 (C) e M4 (D) originais, cortadas no diâmetro do cadinho.

Observa-se visualmente que existiu uma maior aglomeração das partículas e uma pior distribuição destas na área útil do cadinho, à medida que se aumenta a %FeO na composição química das misturas desfosforantes. Este resultado se contrapõe ao exposto Lopes [5], visto que este determina que o aumento da quantidade de óxidos de ferro na composição química das misturas desfosforantes acarreta uma diminuição na viscosidade da mistura e, conseqüentemente, na aglomeração das partículas. As Figuras 7 (A) (B) (C) e (D) mostram as imagens tratadas pelo *Quantikov* e a Tabela 12 mostra os resultados encontrados pela análise de imagens.

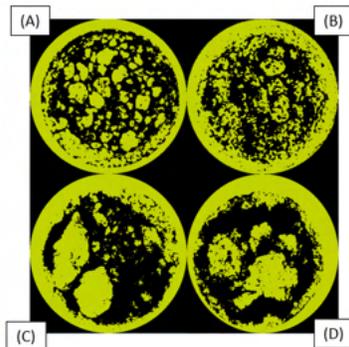


Figura 7. Imagens M1 (A), M2 (B), M3 (C) e M4 (D) tratadas pelo *software Quantikov*.

Exp.	Área Total (mm ²)	Área Média (mm ²)	Diâmetro Médio (mm)	η (%)
M1	2174.1	5.75	2.70	67,40
M2	2252.0	7.31	3.05	56,63
M3	2199.1	8.45	3.27	54,10
M4	2094.7	8.51	3.29	53,61

Tabela 12 – Resultados da análise de imagens dos experimentos estudados.

É notável, através da análise da Tabela 8, que há relação direta de crescimento da eficiência de desfosforação quando se diminui a área média e o diâmetro médio das partículas. Este resultado indica que o aumento da %FeO na composição química das misturas desfosforante, acima de 60,28%, causa a maior aglomeração das partículas, diminuindo a frente de reação e a eficiência do processo. A maior aglomeração pode ser explicada pela maior formação de sólidos nas misturas com maior quantidade de FeO, que tendem a se aglomerar em partículas maiores. O efeito do aumento da área efetiva de reação é facilmente notado através da Equação (4), onde Wei e colaboradores [2] evidenciaram a influência da área na taxa de eliminação do fósforo do ferro-gusa.

$$-\frac{d[\%P]}{d(t)} = \frac{k' \rho A}{W} ([\%P] - [\%P]_{eq}) \quad (4)$$

É relevante notar que a diminuição do diâmetro da partícula acarreta em partículas de menor volume e, conseqüentemente, menor massa. Essa constatação parte da suposição que há uma distribuição uniforme da densidade da escória ao longo destas. Essa menor massa por partícula é refletida numa maior massa líquida de escória no banho, o que aumenta a eficiência do processo de desfosforação.

Monaghan [6] determina que a melhor cinética de desfosforação será encontrada para as misturas que possuem cerca de 50% a 60% de Fe₂O₃, visto que valores menores do que 40% limitam a disponibilidade de oxigênio da mistura, diminuindo a capacidade da mistura de remover o fósforo. Enquanto misturas que apresentam teores maiores que 60%, causam um efeito de diluição, reduzindo consideravelmente a atividade de cal presente na escória, também reduzindo a taxa de remoção do fósforo. O resultado obtido neste estudo está de acordo com o exposto, visto que as misturas com maiores eficiências (M1 e M2) apresentam teores de Fe₂O₃ entre 50% e 60%. As misturas que apresentaram teores maiores (M3 e M4) obtiveram eficiência menores no processo de desfosforação.

2.2.5 Resultados experimentais para os testes experimentais com variação da granulometria (M1A-M1)

Na Tabela 13, mostra-se o resultado da análise química do fósforo em todos os tempos de amostragem, de acordo com a metodologia exposta previamente, e a eficiência do processo.

Exp.	Elemento	Inicial (0)	3	6	9	15	20	η(%)
M1A	P	0.060	0.052	0.051	0.046	0.044	0.041	27.36
M1	P	0.060	0.034	0.029	0.024	0.021	0.020	67.40

Tabela 13 - Resultados da análise química do fósforo das amostras em todos os tempos propostos.

A Tabela 3 apresenta que a mistura M1, que utilizou a fonte de CaO grosseira (1 a 3mm) apresentou resultados mais eficientes do que a mistura M1A que utilizou a fonte de CaO fina ($d_{0,9} = 42 \mu\text{m}$). A eficiência atingiu 67,40% na mistura M1 e somente 27,36% na mistura M1A. Este resultado se deve, possivelmente, a maior aglomeração das partículas finas das misturas M1A, quando em contato com o banho metálico. A Figura 8 (A) mostram o comportamento do fósforo ao longo do tempo de experimento e Figura 8 (B) mostra este mesmo comportamento em termos de $\%P/\%P_0$.

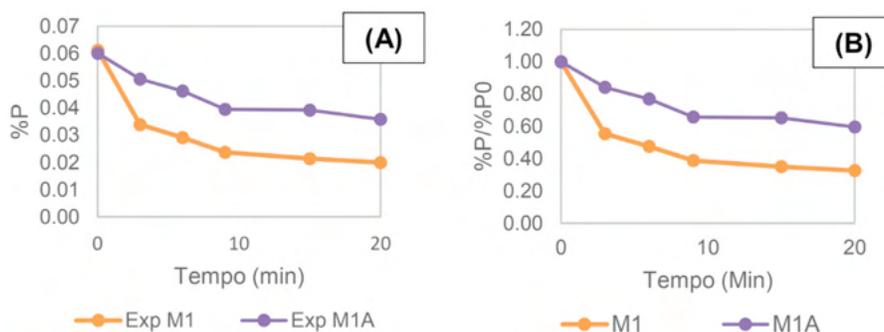


Figura 8. Comportamento do fósforo ao longo do tempo dos experimentos M1 e M1A. Em (A) $\%P \times \text{Min}$ em (B) $\%P/\%P_0 \times \text{Min}$.

As Figuras 8 (A) e (B) mostram de forma clara a maior eficiência da mistura M1 que utilizou a fonte de CaO grosseira (1 a 3mm). A maior aglomeração das partículas, que possivelmente é a principal razão para a menor eficiência da mistura M1A, aumenta o diâmetro médio das partículas e diminui a área de contato de cada uma destas com o banho, diminuindo a frente de reação entre o ferro-gusa e a mistura, afetando negativamente a cinética do processo e diminuindo a eficiência de desfosforação, como mostrado por Wei e colaboradores [2]. Essa aglomeração será melhor estudada utilizando-se os recursos de análise de imagens do *software Quantikov*. Neste caso, a análise termodinâmica computacional é dispensada, visto que por apresentarem a mesma composição química, as misturas irão apresentar as mesmas propriedades termodinâmicas.

2.2.6 Análise de imagem das misturas desfosforantes para os testes experimentais com variação da $\%FeO$ (M1A-M1)

A análise de imagens, buscou entender parte dos efeitos cinéticos que ocorrem durante os experimentos de desfosforação. As misturas M1 até M4 tiveram suas imagens superficiais analisadas no *software Quantikov*. As Figuras 9 (A) e (B) mostram as imagens originais cortadas no tamanho do diâmetro do cadinho.

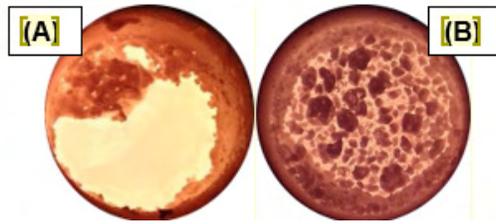


Figura 9. Imagens M1A (A) e M1 (B), originais, cortadas no diâmetro do cadinho.

Observou-se que existiu uma maior aglomeração das partículas na Figura 9 (A) e uma tendência da escória de se fixar nas paredes do cadinho enquanto na Figura 9 (B) observou-se pequenas aglomerações homoganeamente dispostas por toda a área do cadinho.

A Figura 10 (A) e (B) mostra as imagens tratadas pelo software Quantikov e a Tabela 14 mostra os resultados obtidos.

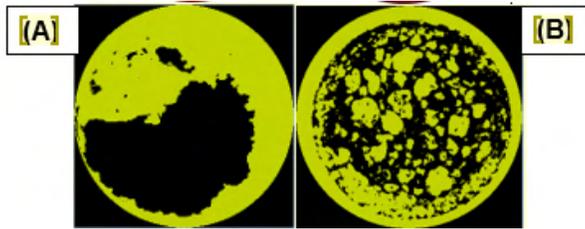


Figura 10. Imagens M1A (A) e M1 (B) tratadas pelo *software Quantikov*.

Exp.	Mistura	Área Total (mm ²)	Área Média (mm ²)	Diâmetro Médio (mm)	η (%)
1	M1A	2174,1	326,4	20,38	27,36
2	M1	2284,8	5,75	2,70	67,40

Tabela 14 - Resultados da análise química do fósforo das amostras em todos os tempos propostos.

É possível notar na Tabela 14 que a área total ocupada pela escória praticamente não foi alterada pela alteração da granulometria da escória, visto que é utilizada a mesma quantidade em massa e as mesmas condições operacionais em ambas as situações. Entretanto, há um aumento da área média (mm²) e do diâmetro médio (mm) do experimento M1 para o M1A. Esse aumento é refletido diretamente na diminuição da eficiência de desfosforação.

Com base nas Equações (7) e (8), pode-se considerar que existem duas funções de velocidade hipotéticas relacionadas ao raio da partícula. A Equação (7) representa os fenômenos difusionais, enquanto a Equação (8) o fenômeno de densificação das partículas na sinterização. É possível, então, propor que para a mistura M1A o fenômeno de sinterização ocorre com mais intensidade do que o de difusão e que na mistura M1 o

de difusão ocorre mais intensamente. A intensidade destes fenômenos está diretamente ligada a aglomeração das partículas e a granulometria do CaO utilizado, visto que, esta afeta diretamente o raio das partículas nas Equações (7) e (8).

3 | CONCLUSÃO

Os resultados apontam mistura que a mistura padrão M1, que apresenta cerca de 60% de FeO, possui maior eficiência de desfosforação, visto que a medida em que se incrementa a %FeO na composição química das misturas, há uma diminuição considerável na atividade da cal (a_{CaO}), tornando o processo menos eficiente. Este resultado está de acordo com o observado em literatura e, especialmente, corrobora o publicado por Broseghini *et. al.* [4] que determina que as melhores misturas desfosforantes serão aquelas que apresentarem maior atividade do CaO e do FeO, e maior quantidade possível de líquidos.

Além disso, foi possível confirmar que as Equações (2) e (3), para o cálculo do Fator de Desfosforação (FDeP), podem ser utilizadas na predição da eficiência das misturas desfosforantes, visto que a eficiência e o FDeP apresentaram alto grau de correlação. É importante salientar que devem ser mantidas as condições operacionais do experimento, como temperatura e agitação.

Também foi possível determinar que a aplicação da Equação (3) para uma escória intermediária se mostrou válida, apresentando alto coeficiente de determinação entre o FDeP e a eficiência de desfosforação. As propriedades da escória seguem o mesmo comportamento inferidos para as misturas iniciais.

A análise de imagens evidenciou que o aumento da %FeO na composição química acarreta a maior formação de sólidos e, conseqüentemente, maior aglomeração das partículas (maior área média e maior diâmetro médio). Essa maior aglomeração é evidenciada na diminuição da área disponível para a reação, segundo a Equação (4), e na diminuição da eficiência de desfosforação.

Finalmente, foi possível determinar que a granulometria da CaO adicionada ao processo de desfosforação exerce influência no fator cinético que rege a eficiência do processo, visto que o aumento da granulometria gerou a diminuição da área média e do diâmetro médio, aumentando a eficiência de desfosforação.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa de mestrado e ao PROPEMM pelo fornecimento técnico e laboratorial.

REFERÊNCIAS

- 1 TURKDOGAN, E. T. Fundamentals of steelmaking. London: The Institute of Materials, 1996. 345p.
- 2 WEI, P. et al. Kinetics of phosphorus transfer between iron oxide containing slag and molten iron of high carbon concentration under Ar-O₂ atmosphere. *ISIJ International*, v. 33, p. 479-487, 1993.
- 3 BROSEGHINI, F. C. Utilização de termodinâmica computacional no estudo da desfosforação de ferro-gusa por escórias do sistema CaO-FeO. 2015. 106 f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Instituto Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2015.
- 4 BROSEGHINI, F. C.; OLIVEIRA, H. C.; SOARES, S. G.; Grillo, F. F., OLIVEIRA, J. R. Evaluating the hot metal dephosphorization efficiency of different synthetic slags using phosphorus partition ratio, phosphate capacity and computational thermodynamics. *REM – Revista Escola de Minas*. V. 71 - n° 2, 2018
- 5 LOPES, J. M. G. Estudo comparativo entre os efeitos da adição de Fluorita e sodalita nefelínica nas propriedades da escória do refino primário dos aços. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- 6 MONAGHAN, B. J.; POMFRET, R. J.; COLEY, K. S. The kinetics of dephosphorization of carbon-saturated iron using an oxidizing slag. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 29 B, p. 111-118, 1998.

CAPÍTULO 2

DIMINUIÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL NO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO DE FERRO GUSA VIA KR

Data de aceite: 01/06/2022

Elton Volkens do Espírito Santo

Engenheiro Metalurgista e Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo
Vitória, Espírito Santo, Brasil

Flaviani Marculano Marchesi

Engenheira Metalurgista e Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo
Vitória, Espírito Santo, Brasil

Heitor Cristo Clem de Oliveira

Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo
Vitória, Espírito Santo, Brasil

Silas Gambarine Soares

Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo
Vitória, Espírito Santo, Brasil

Henrique Silva Furtado

Engenheiro Metalurgista, Doutor, Especialista de Pesquisa e Desenvolvimento, ArcelorMittal Tubarão
Serra, Espírito Santo, Brasil

Felipe Fardin Grillo

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

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
Vitória, Espírito Santo, Brasil

Contribuição técnica ao 50º Seminário de Aciaria, Fundação e Metalurgia de Não-Ferrosos, parte integrante da ABM Week 2019, realizada de 01 a 03 de outubro de 2019, São Paulo, SP, Brasil.

RESUMO: Devido ao aumento da restrição do teor de enxofre nos aços torna-se necessário investigar a eficiência do processo de dessulfuração de ferro gusa. A fluorita é o fuxante mais usado neste processo. Apesar dos bons resultados alcançados com o uso da mesma, ela traz alguns inconvenientes do ponto de vista ambiental e operacional. Portanto, o objetivo deste trabalho é empregar diferentes matérias-primas e fundentes como cal calcítica, sodalita, pré-cal, mistura padrão, fluorita, escória de KR, borra de alumínio e B_2O_3 , a fim de encontrar a composição com maior eficiência de dessulfuração, relacionando-a ao fator de dessulfuração, obtido pela termodinâmica computacional. Os testes foram realizados a $1350^\circ C$, em uma atmosfera inerte com agitação constante. Os resultados mostraram que a mistura com maior eficiência foi aquela com 69% de cal, 5% de sodalita, 15% de pré-cal, 6% de escória KR e 5% de B_2O_3 .

PALAVRAS-CHAVE: Dessulfuração; Fluxantes; Fator de Dessulfuração; Termodinâmica

ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF DIFFERENT FLUXES ON HOT METAL DESULFURIZATION EFFICIENCY

ABSTRACT: Due to the increased restriction of sulfur content in steels grades it becomes necessary to investigate the efficiency of hot metal desulfurization process. Therefore, the objective of this work is to employ different raw materials and fluxes such as lime, sodalite, limestone, standard mixture, fluorspar, KR slag, aluminum dross and B_2O_3 , in order to find the composition with higher desulfurisation efficiency, relating it to the desulfurisation factor obtained by computational thermodynamics. The tests were performed at 1350°C in an inert atmosphere with constant stirring. The results showed that the mixture with the highest efficiency was the one with 69% lime, 5% sodalite, 15% limestone, 6% KR slag and 5% B_2O_3 .
KEYWORDS: Desulfurization; Fluxes; Desulfurization Factor; Computational Thermodynamics.

1 | INTRODUÇÃO

De acordo com Silva [1] e Kirmse [2], o enxofre é considerado um elemento indesejável no aço por ser prejudicial a algumas de suas propriedades mecânicas, sendo benéfico apenas no caso de aços usináveis. Por estar contido nas matérias primas utilizadas na fabricação do aço, sua presença no fluxo de produção é inevitável. Com a produção de aços mais modernos, há uma tendência em fabricar aços com níveis de enxofre cada vez mais baixos. Porém, o aumento da incorporação de enxofre no ferro gusa, devido a maiores teores do elemento nas matérias-primas, tem forçado uma remoção maior de enxofre no processo KR.

A limitação do uso de cal nesse processo está ligada à formação de fases sólidas ao redor da porção não reagida desse agente dessulfurante. De acordo com McFeaters e Freuhan [3], os produtos sólidos de dessulfuração, CaS e $2CaO.SiO_2$ (formado na presença de silício), limitam a cinética do processo por impedirem a transferência de massa do enxofre até a cal. Niedringhaus e Fruehan [4] também indicam que a presença de alumínio na mistura pode promover geração de fases sólidas de aluminato de cálcio ($CaO.Al_2O_3$), que, assim como o CaS e o $2CaO.SiO_2$, reduzem a taxa de dessulfuração substancialmente.

O inconveniente supracitado pode ser minimizado pela ação de um agente fluxante, que tem como função dissolver esses compostos sólidos na fase líquida da escória, diminuindo a resistência à transferência de massa do enxofre do banho metálico até a superfície da partícula de CaO . A fluorita (CaF_2) tem sido empregada para esse fim devido a sua eficiência. Apesar dos bons resultados alcançados com o uso da mesma, ela traz alguns inconvenientes do ponto de vista ambiental e operacional.

Assim, as empresas siderúrgicas vêm pesquisando novas alternativas de agentes fluxantes que possam aliar boa eficiência do processo, utilização de subprodutos e baixo custo. Ao mesmo tempo, estudos acadêmicos têm sido feitos de modo a relacionar dados

de equilíbrio termodinâmico com a eficiência de dessulfuração de diferentes misturas.

1.1 Eficiência de dessulfuração

A eficiência de dessulfuração é calculada com base nos valores inicial e final do enxofre presente no metal pela Equação 1.

$$\eta(\%) = \frac{[\%S_i] - [\%S_f]}{[\%S_i]} \times 100 \quad (1)$$

1.2 Fator de dessulfuração (FDeS)

Grillo et al [5] utilizaram a termodinâmica computacional para propor um modelo linear relacionando dados do equilíbrio com a eficiência em misturas contendo fluorita e sodalita como fuxantes.

Levando em conta que a reação entre enxofre e CaO ocorre de forma direta, os autores determinaram que a porcentagem de CaO livre ($\%CaO_L$), ou seja, CaO disponível para reagir, seria igual a porcentagem de CaO sólido menos a soma das porcentagens de compostos sólidos que se formam em torno da partícula de CaO (silicatos e aluminatos de cálcio), segundo a Equação 2:

$$\%CaO_L = (\%CaO_S) - (\%3CaO \cdot SiO_2 + \%3CaO \cdot Al_2O_3) \quad (2)$$

A correlação entre a porcentagem de CaO livre, mais tarde chamada de fator de dessulfuração (FDeS), e a eficiência de dessulfuração obtida por Grillo et al [5] está expressa abaixo, na Figura 1:

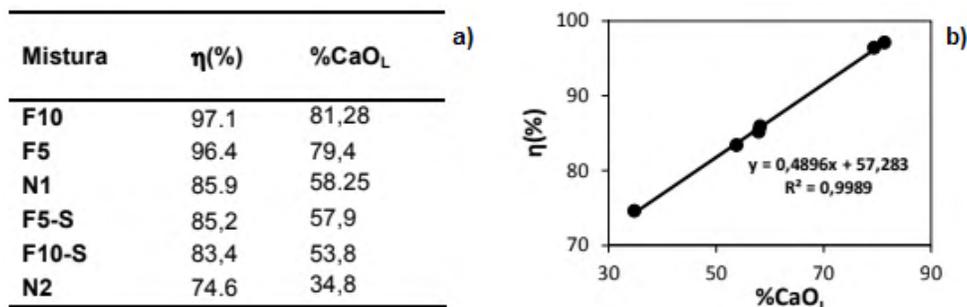


Figura 1. Em a) eficiência e $\%CaO$ livre das misturas e em b) a correlação linear entre esses valores.

Fonte: Grillo et al (2015).

A figura mostra uma relação direta e com correlação praticamente igual a 1. Isso indica que, para as condições do trabalho em questão, a eficiência está fortemente relacionada ao fator de dessulfuração. Quanto maior esse fator, maior será a eficiência de dessulfuração da mistura. Dessa forma, os autores mostram que é possível prever a

eficiência de dessulfuração de uma mistura utilizando como critério dados de equilíbrio fornecidos pela termodinâmica computacional.

Desse modo, o objetivo deste trabalho é a formulação de diferentes misturas dessulfurantes empregando as matérias-primas cal calcítica, sodalita, pré-cal, mistura padrão, fluorita, escória de KR, borra de alumínio e B_2O_3 , a fim de encontrar a composição ideal a ser utilizada no processo KR da ArcelorMittal Tubarão. Tal composição será baseada na eficiência de dessulfuração das misturas, que também serão relacionadas ao fator de dessulfuração das mesmas.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Aquisição das matérias primas

As matérias primas necessárias para a realização dos experimentos de dessulfuração de ferro-gusa e suas procedências estão listadas a seguir:

- Cal calcítica, escória KR, pré-cal e mistura padrão foram fornecidas pela empresa ArcelorMittal Tubarão;
- Ferro gusa foi fornecido pelo Senai;
- Sodalita e fluorita metalúrgica foram fornecidas pela Tecnosulfur;
- B_2O_3 e borra de alumínio foram fabricados no IFES.

A composição química das mesmas é mostrada na Tabela 1. A sigla de cada matéria prima está ao lado do nome. A composição da borra de alumínio está em branco, não foi possível realizar a análise química da mesma. Portanto, as misturas contendo essa matéria prima carecem de análise via termodinâmica computacional (experimentos 18, 19 e 20). Logo, para elas não foi calculado o FDeS.

Matéria-prima	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)														
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	FeO	B ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	S	C	P	Al
Cal calcítica (C)	98,84	0,67	0,05	0	0,08	0,21	0	0	0	0	0	0,08	0	0,06	0
Pré-cal (PC)	98,27	1,08	0,09	0	0,09	0,22	0	0	0	0	0	0,14	0	0,1	0
Sodalita (S)	0	51,95	22,73	0	3,79	1,08	6,39	0	0	0	14,07	0	0	0	0
Mix Padrão (MP)	3,8	26,8	22,37	0	0	1,74	3,06	0	0	0,32	26,37	0,03	0	0	15,51
Fluorita Metal. (FM)	3,87	12,04	5,79	72,12	4,34	0	1,83	0	0	0	0	0	0	0	0
Óxido de boro (B)	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0
Escória de KR (EKR)	36,19	8,06	3,67	0	0	1,64	0,03	45,92	0	1,07	0	1,43	1,89	0,1	0
Borra de Al. (BA)															

Tabela 1. Composição química dos reagentes utilizados nos testes de dessulfuração.

Fonte: Autor.

Já a composição química do ferro gusa utilizado pode ser vista na Tabela 2.

Composição Química (%)					
Fe	C	Mn	Si	P	S
94,608	4,77	0,23	0,29	0,06	0,042

Tabela 2. Composição química do ferro-gusa.

Fonte: Autor.

2.2 Definição das misturas dessulfurantes

As misturas propostas foram determinadas com base em reuniões que ocorreram na ArcelorMittal Tubarão e no IFES, conforme as matérias-primas utilizadas no KR da empresa. Para este trabalho foi decidido variar e analisar a influência da porcentagem de fundente na mistura e testar fundentes alternativos para uso no reator. Assim, para melhor compreensão, as misturas para os testes foram divididas em grupos de experimentos, como pode ser visto a seguir. A mistura relativa ao experimento 14 se repete em todos os grupos, pois é a mistura base, sendo tomada como parâmetro de comparação com o restante.

Grupo1 - experimentos para avaliar a influência da quantidade de Pré-Cal e Fluorita na mistura:

- **EXP.7:** 88%Cal + 12%Mistura Padrão;
- **EXP.14:** 80%Cal + 12%Mistura Padrão + 8%Pré-Cal;
- **EXP.8:** 73%Cal + 12%Mistura Padrão + 15%Pré-Cal;
- **EXP.9:** 95%Cal + 5%Fluorita Metalúrgica.

Grupo 2 - experimentos para avaliar a influência da presença de Fluorita e B_2O_3 em misturas com Sodalita e Escória de KR:

- **EXP.14:** 80%Cal + 12%Mistura Padrão + 8%Pré-Cal;
- **EXP.13:** 69%Cal + 5%Sodalita + 15%Pré-Cal + 6%Escória KR + 5%Fluorita Metalúrgica;
- **EXP. 17:** 69%Cal + 5%Sodalita + 15%Pré-Cal + 6%Escória KR + 5% B_2O_3 ;

Grupo 3 - experimentos para avaliar a influência da presença de Fluorita e B_2O_3 em misturas com Sodalita, Borra de Alumínio e Escória de KR:

- **EXP.14:** 80%Cal + 12%Mistura Padrão + 8%Pré-Cal;
- **EXP. 18:** 67%Cal + 6%Sodalita + 6%Borra de Al + 15%Pré-Cal + 6%Escória KR;
- **EXP. 19:** 67%Cal + 4%Sodalita + 4%Borra de Al + 15%Pré-cal + 6%Escória KR + 4%Fluorita Metalúrgica;

- **EXP. 20:** 67%Cal + 4%Sodalita + 4%Borra de Al + 15%Pré-cal + 6%Escória KR + 4%B₂O₃;

A nomenclatura de cada mistura foi definida levando em conta a quantidade e a sigla do tipo dos componentes presentes. Por exemplo, para a mistura do experimento 14 foi atribuído o nome 80C12MP8PC. Para o restante a mesma lógica foi seguida.

2.3 Cálculos termodinâmicos computacionais

Os cálculos termodinâmicos computacionais foram realizados com o software FactSage 7.0. Os bancos de dados utilizados para a avaliação das misturas e escórias foram o FactPS, FToxid e FTMisc. O sub-banco de dados Pure Solids presente no banco de dados FactPS é utilizado para a avaliação dos compostos sólidos formados na mistura. Já para o banco de dados FToxid o sub-banco de dados SlagH é utilizado para a avaliação dos compostos formados na fase líquida das misturas quando há fluorita na composição. O banco de dados FTMisc é utilizado para avaliar as condições de equilíbrio de reação de dessulfuração, tendo como sub-banco de dados o Liquid. A composição em massa das misturas usadas nas simulações a 1350 °C está apresentada na Tabela 3.

MISTURA	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (g)														Massa	
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	B ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	S	P	Al	FeO	C	Total (g)
88C12MP	14,30	0,59	0,42	0	0,01	0,06	0,06	0	0,01	0,49	0,01	0,01	0,29	0	0	16,25
80C12MP8PC	15,09	0,61	0,42	0	0,01	0,06	0,06	0	0,01	0,49	0,01	0,01	0,29	0	0	17,06
73C12MP15PC	15,80	0,62	0,42	0	0,01	0,07	0,06	0	0,01	0,49	0,02	0,01	0,29	0	0	17,79
95C5FM	15,39	0,20	0,05	0,55	0,05	0,03	0,01	0	0	0	0,01	0,01	0	0	0	16,31
69C5S15PC6EKR5FM	15,46	0,69	0,26	0,56	0,08	0,06	0,06	0	0,01	0,11	0,03	0,01	0	0,43	0,02	17,76
69C5S15PC6EKR5B	15,44	0,59	0,22	0	0,04	0,06	0,05	0,77	0,01	0,11	0,03	0,01	0	0,43	0,02	17,77

Tabela 3. Composição química em massa das misturas para simulação termodinâmica.

Fonte: Autor.

2.4 Testes experimentais

Para realização dos testes práticos de dessulfuração foi utilizado um forno de resistência elétrica, modelo MEV 1500/V, cujo fabricante é a FORTELAB (Indústria de Fornos Elétricos LTDA).

Foi utilizada uma entrada para colocar um tubo de alumina para a injeção de argônio com a finalidade de deixar o ambiente inerte dentro do forno. Argônio comercial foi usado a uma vazão de aproximadamente 4 NI/min e em nenhum dos experimentos foi observada a formação de escória antes da adição dos agentes dessulfurantes, o que comprova que o ambiente estava inerte.

Uma vez atingida e estabilizada a temperatura de trabalho, que foi de 1350 °C, foi verificada a completa fusão do gusa por meio de uma entrada secundária. Em seguida,

foram feitas as adições dos materiais dessulfurantes. Para auxiliar nas adições, foi utilizado um tubo de aço inoxidável visando direcionar o material para dentro do cadinho de MgO-C. O aparato experimental e o tipo de agitador utilizado estão ilustrados pela Figura 2.

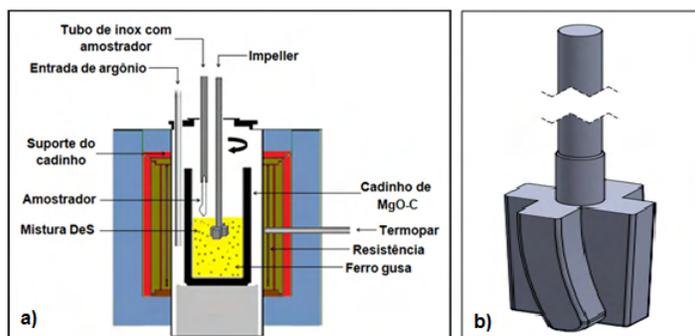


Figura 2. Em a) diagrama esquemático dos experimentos realizados e em b) agitador mecânico utilizado.

Fonte: Autor.

O tempo de reação passou a ser contado imediatamente após o carregamento, usando-se um cronômetro digital. Foram retiradas amostras iniciais e nos tempos de 3, 6, 9, 12, 15 e 25 minutos após as adições. Cada amostra pesava aproximadamente 10 gramas. A retirada de amostras também foi feita pela entrada localizada no centro da tampa do forno, por meio de amostradores à vácuo.

A agitação foi feita por meio de um agitador mecânico com rotação constante de 500 rpm, o qual foi posicionado em cima do forno e sua haste passada pela entrada secundária após a adição da mistura dessulfurante. A agitação foi interrompida a cada retirada de amostra e, logo após, reiniciada. O tempo de interrupção da agitação foi sempre o mesmo.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A discussão dos resultados experimentais e termodinâmicos foi dividida nas seguintes etapas: avaliação das eficiências das misturas e cálculo do fator de dessulfuração para cada mistura, relacionando-a com a eficiência do processo. A primeira etapa foi feita comparando-se apenas os experimentos entre os três grupos definidos na metodologia. Já o segundo foi feito considerando as misturas de todos os experimentos.

3.1 Avaliação das eficiências das misturas

3.1.1 Misturas do Grupo 1

Os resultados das misturas dessulfurantes do Grupo 1 estão apresentados na

Tabela 4. Nela consta a variação do teor de enxofre com o tempo de tratamento, a eficiência para 25 e 15 minutos.

TESTE	MISTURA	Variação da %S pelo tempo (min)							Eficiência (15min)	Eficiência (25min)
		0	3	6	9	12	15	25		
EXP.9	95C5FM	0,057	0,04	0,034	0,024	0,022	0,02	0,011	64,91	80,70
EXP.8	73C12MP15PC	0,05	0,043	0,037	0,03	0,028	0,023	0,012	54,00	76,00
EXP.14	80C12MP8PC	0,045	0,036	0,033	0,027	0,023	0,02	0,011	55,56	75,56
EXP.7	88C12MP	0,033	0,029	0,025	0,023	0,02	0,017	0,01	48,48	69,70

Tabela 4. Variação de enxofre com o tempo de amostragem e eficiência de dessulfuração para avaliar o efeito da variação de porcentagem de Pré-Cal e Fluorita.

Fonte: Autor.

Para uma melhor visualização dos resultados, foi gerado um gráfico com a variação de enxofre com o tempo para todos os 4 testes, que está representado na Figura 3. \\expressa como a relação entre o teor de enxofre para cada tempo e o teor de enxofre inicial. Isso foi feito porque em cada teste o teor de enxofre inicial é diferente, então uma comparação considerando apenas o teor de enxofre no gusa em cada tempo seria inconclusiva. Fazendo essa relação todos os experimentos partem do mesmo ponto.

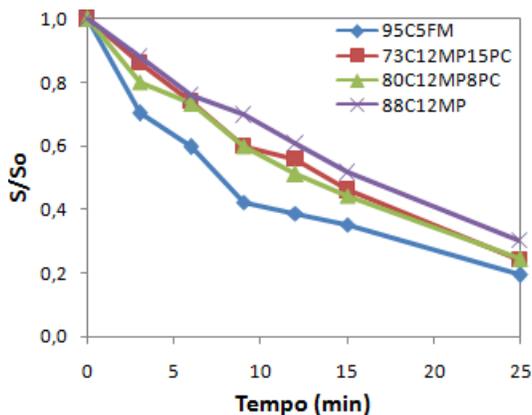


Figura 3. Variação do enxofre (S/So) em função do tempo de experimento para as misturas com variação da porcentagem de Pré-Cal e Fluorita.

Fonte: Autor.

Pela Tabela 4 e Figura 3 pode-se observar que a mistura 95C5FM foi a que obteve melhor eficiência de dessulfuração (80,70%) e menor teor de enxofre no metal para todos os tempos de tratamento, seguida das misturas 73C12MP15PC (76,00%), 80C12MP8PC (75,56%) e 88C12MP (69,70%).

Nota-se que a mistura 95C5FM removeu do ferro gusa 460 ppm de enxofre, 35% de remoção a mais do que à mistura 80C12MP. Isso ocorre porque a fluorita é um fundente mais efetivo quando comparado à mistura padrão.

Nota-se ainda que o aumento da adição de pré-cal favoreceu o processo de remoção de enxofre, chegando a remover aproximadamente 380 ppm do ferro gusa. Isso pode ter ocorrido em decorrência da decomposição dos carbonatos, presentes nas misturas 73C12MT15PC e 80C12MT8PC, promovendo a agitação da escória e favorecendo a cinética do processo.

A Tabela 5 mostra o resultado da simulação no software FactSage em relação ao equilíbrio entre o ferro gusa e essas misturas.

TESTE	MISTURA	% Fases Sólidas						%Seq	Eficiência (%)
		% Líq.	% Sól.	CaO	CaS	MgO	3CaO.SiO ₂		
EXP.9	95C5FM	8,6	91,4	91	0,1	0,19	0	2,16E-05	80,7
EXP.8	73C12MP15PC	14,9	85,2	74,7	0,2	0	7,13	2,01E-05	76,00
EXP.14	80C12MP8PC	15,5	84,5	77,1	0,2	0	7,06	1,93E-05	75,56
EXP.7	88C12MP	16,3	83,8	76,3	0,2	0	6,96	1,73E-05	69,7

Tabela 5. Resultados da simulação no software FactSage para avaliar o efeito da variação de porcentagem de Pré-Cal e Fluorita.

Fonte: Autor.

De acordo com as simulações a mistura 95C5FM foi o que obteve menor teor de líquido (8,6%) e maior teor de enxofre de equilíbrio (2,16E-05), ao mesmo tempo em que teve a melhor eficiência. Porém, quando se analisa a quantidade de sólidos, observa-se que sua formação foi irrisória. As outras misturas tiveram quantidades consideráveis de 3CaO.SiO₂, o que seria uma explicação para a melhor eficiência da mistura com fluorita. Esse fato é confirmado por Niedringhaus e Fruehan [4], que afirmam que a utilização de fluorita eleva a quantidade de líquidos da escória, eliminando os silicatos e aluminatos de cálcio, além do CaS que se forma em volta da partícula de CaO durante a reação de dessulfuração. Assim, esses compostos não agiriam de forma a limitar a reação.

Já em relação à variação de pré-cal, observa-se que o restante das misturas formou praticamente a mesma quantidade de líquido e a mesma quantidade de 3CaO.SiO₂. Porém, a mistura 73C12MT15PC foi a que obteve menor porcentagem de fase líquida (14,85%), maior porcentagem de 3CaO.SiO₂ (7,13%) e maior enxofre de equilíbrio (2,01E-05) quando comparada às outras misturas. Possivelmente fatores cinéticos podem ter favorecido a melhor eficiência da mistura 73C12MT15PC. Segundo Ghosh [6], a dessulfuração através da escória sendo diretamente dependente de difusão é afetada pela agitação mecânica, conseqüentemente os gases liberados pela decomposição de carbonatos aumentam a agitação do banho, obtendo um aumento na taxa de dessulfuração.

3.1.2 Misturas do Grupo 2

Os resultados das misturas dessulfurantes do Grupo 2 estão apresentados na Tabela 6. Nela consta a variação do teor de enxofre com o tempo de tratamento, a eficiência para 25 e 15 minutos.

TESTE	MISTURA	Variação da %S pelo tempo (minutos)							Eficiência (15min)	Eficiência (25min)
		0	3	6	9	12	15	25		
EXP.17	69C5S15PC6EKR5B	0,029	0,02	0,016	0,0092	0,0083	0,0069	0,0022	76,21	92,41
EXP.13	69C5S15PC6EKR5FM	0,068	0,056	0,048	0,047	0,036	0,025	0,015	63,24	77,94
EXP.14	80C12MP8PC	0,045	0,036	0,033	0,027	0,023	0,02	0,011	55,56	75,56

Tabela 6. Variação de enxofre com o tempo de amostragem e eficiência de dessulfuração para avaliar o efeito da presença de Fluorita e B_2O_3 em misturas com Sodalita e Escória de KR.

Fonte: Autor.

Os resultados foram colocados em um gráfico para melhor visualização. A Figura 4 ilustra a variação do teor de enxofre com o tempo.

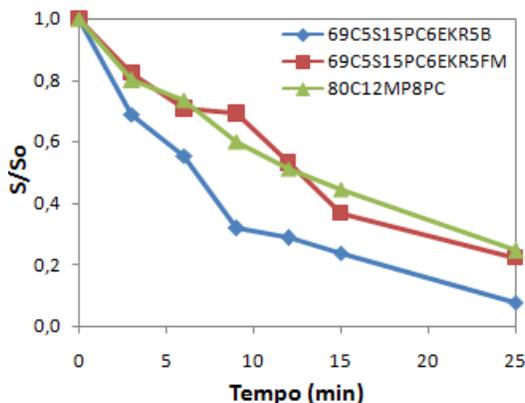


Figura 4. Variação do enxofre (S/So) em função do tempo de experimento com presença de Fluorita e B_2O_3 em misturas com Sodalita e Escória de KR.

Fonte: Autor.

Ao analisar a Tabela 6 e a Figura 4, nota-se que a mistura com B_2O_3 obteve uma melhor eficiência dessulfurante ao final do experimento (92,41%), seguida da mistura com adição de fluorita (77,94%) e por fim a mistura base 80C12MT8PC com 75,56%.

É verificado ainda que em 15 minutos a mistura com B_2O_3 obteve uma eficiência próxima e maior do que as misturas com fluorita e 80C12MT8PC em 25 minutos de teste, respectivamente. Provavelmente isso pode ter ocorrido em razão de o B_2O_3 ter uma capacidade maior de reduzir a viscosidade da escória do que as misturas com fluorita e 80C12MT8PC, fato este constatado no trabalho de Wang et al [7].

É visto na Tabela 6 que a mistura com fluorita removeu aproximadamente 530 ppm de enxofre do ferro gusa, praticamente o dobro do que a mistura com B_2O_3 , a qual obteve maior eficiência. Isso mostra que dependendo do teor inicial de enxofre no ferro gusa, a fluorita teria uma melhor capacidade de remoção de enxofre.

Outro fato a observar é que as misturas com fluorita e B_2O_3 possuem em sua composição 15% de pré-cal, contra 8% na mistura 80C12MT8PC. Essa maior porcentagem de pré-cal nessas misturas pode ter favorecido a melhor eficiência delas devido à decomposição dos carbonatos, promovendo maior agitação da escória.

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos da simulação no software FactSage para avaliar o efeito da presença de fluorita e B_2O_3 .

TESTE	MISTURA	% Fases Sólidas								%Seq	Eficiência (%)
		% Líq.	% Sól.	CaO	CaS	MgO	3CaO.SiO ₂	3CaO.B ₂ O ₃			
EXP.17	69C5S15PC6EKR5B	31,5	68,6	67,7	0,3	0	0	0	2,17E-05	92,41	
EXP.13	69C5S15PC6EKR5FM	23,6	76,4	75,7	0,4	0,13	0	0	2,22E-05	77,94	
EXP.14	80C12MP8PC	15,5	84,5	77,1	0,2	0	7,06	0	1,93E-05	75,56	

Tabela 7. Resultados da simulação no software FactSage para avaliar o efeito presença de Fluorita e B_2O_3 em misturas com Sodalita e Escória de KR.

Fonte: Autor.

Nota-se na Tabela 7 que a mistura 69C5S15PC6EKR5B não apresentou o menor enxofre de equilíbrio dentre as três, porém foi a que obteve melhor eficiência de dessulfuração. Possivelmente, a maior formação de fase líquida e a não formação das fases sólidas $3CaO.SiO_2$ e $3CaO.B_2O_3$ favoreceram a cinética durante os testes experimentais.

É visto também que a mistura 69C5S15PC6EKR5FM obteve maior formação de fase líquida e nenhuma formação da fase sólida ($3CaO.SiO_2$). Porém, a mistura com fluorita apresentou maior enxofre de equilíbrio que a mistura base (80C12MT8PC), e ainda assim obteve maior eficiência de dessulfuração. Isso mostra que a formação de fases sólidas influencia no processo, desfavorecendo a reação de dessulfuração.

3.1.3 Misturas do Grupo 3

Os resultados das misturas dessulfurantes do Grupo 3 estão apresentados na Tabela 8. Nela consta a variação do teor de enxofre com o tempo de tratamento, a eficiência para 25 e 15 minutos.

TESTE	MISTURA	Variação da %S pelo tempo (minutos)							Eficiência (15min)	Eficiência (25min)
		0	3	6	9	12	15	25		
EXP.20	67C4S4BA15PC6EKR4B	0,04	0,04	0,02	0,02	0,016	0,011	0,004	75,00	91,14
EXP.19	67C4S4BA15PC6EKR4FM	0,03	0,03	0,02	0,01	0,009	0,008	0,003	75,81	89,68
EXP.18	67C6S6BA15PC6EKR	0,03	0,02	0,02	0,01	0,009	0,007	0,004	75,19	86,67
EXP.14	80C12MP8PC	0,05	0,04	0,03	0,03	0,023	0,02	0,011	55,56	75,56

Tabela 8. Variação de enxofre com o tempo de amostragem e eficiência de dessulfuração para avaliar o efeito da presença de Fluorita e B_2O_3 em misturas com Sodalita, Borra de Alumínio e Escória de KR.

Fonte: Autor.

A Figura 5 mostra a representação visual dos dados da Tabela 8.

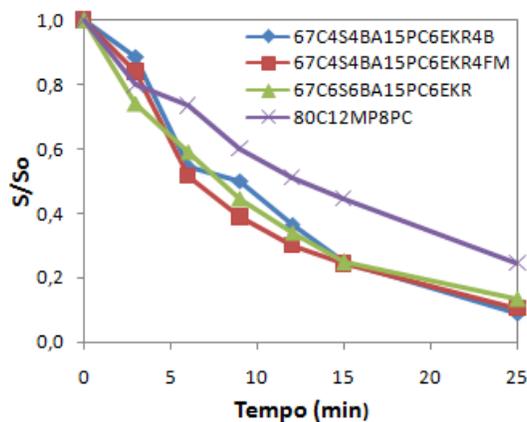


Figura 5. Variação do enxofre (S/So) em função do tempo de experimento com presença de Fluorita e B_2O_3 em misturas com Sodalita, Borra de Alumínio e Escória de KR.

Fonte: Autor.

Nota-se na Tabela 8 e na Figura 5 que todas as misturas em que houve adição de borra de alumínio e sodalita apresentaram uma eficiência de acima de 86%. Porém, a mistura contendo B_2O_3 foi a que obteve maior eficiência de dessulfuração (91,14%) ao final do experimento.

Outro fato a verificar é que no tempo de 15 minutos todas as misturas contendo borra de alumínio e sodalita obtiveram um valor próximo da eficiência final da mistura 80C12MT8PC. Possivelmente, a adição desses fundentes favoreceu o aumento da dessulfuração.

3.2 Cálculo do fator de dessulfuração para as misturas

Considerando o modelo proposto por Grillo et al [5], exposto na Equação 2, e as fases sólidas CaS e $3CaO.B_2O_3$, formadas no equilíbrio das misturas dos Grupos 1 e 2, a expressão do fator de dessulfuração se torna (Equação 3):

$$FDeS = (\%CaO_S) - (\%3CaO.SiO_2 + \%3CaO.Al_2O_3 + \%CaS + \%3CaO.B_2O_3) \quad (3)$$

A Tabela 9 mostra o FDeS e a eficiência das misturas.

TESTE	MISTURA	FDeS	$\eta(\%)$	FDeSt
EXP.17	69C5S15PC6EKR5B	67,42	92,41	86,97
EXP.9	95C5FM	90,89	80,70	90,89
EXP.13	69C5S15PC6EKR5FM	75,34	77,94	86,39
EXP.8	73C12MP15PC	67,37	76,00	67,37
EXP. 14	80C12MP8PC	69,83	75,56	69,83
EXP.7	88C12MP	69,14	69,70	69,14

Tabela 9. Resultados obtidos pelo fator de dessulfuração e eficiência.

Fonte: Autor.

Pode-se observar que não houve relação direta entre o fator de dessulfuração e a eficiência considerando todas as misturas. A mistura 69C5S15PC6EKR5B teve a maior eficiência e o menor FDeS. Levando em conta as misturas que formaram grande quantidade de líquido (acima de 20%) e a porcentagem de CaO líquido das mesmas, esse último termo foi considerado para analisar o fator de dessulfuração. Acrescentando a $\%CaO_L$ o novo fator de dessulfuração se torna (Equação 4):

$$FDeSt = (\%CaO_S + \%CaO_L) - (\%3CaO.SiO_2 + \%3CaO.Al_2O_3 + \%CaS + \%3CaO.B_2O_3) \quad (4)$$

De acordo com as Tabelas 5 e 7, apenas as misturas 69C5S15PC6EKR5B e 69C5S15PC6EKR5FM formaram mais de 20% de líquido. Assim, para elas foi considerado o FDeSt. A última coluna da Tabela 9 mostra o valor do FDeSt para as misturas. Embora a mistura de maior fator não tenha a maior eficiência, os valores ficam próximos e indicam que termodinamicamente a cal presente na parte líquida tem condições de dessulfurar o ferro gusa, sendo que a atividade do CaO nesta parte líquida é 1. Porém, em casos em que a parte líquida é e pequena (até 20%), ela deve participar pouco do processo, sendo a parte sólida a responsável pela dessulfuração. Como as reações líquido-líquido são mais rápidas que as reações líquido-sólido, este fato pode justificar porque as misturas com óxido de boro têm uma eficiência maior que as com fluorita, para um mesmo FDeSt, já que a primeira tem aproximadamente 8% a mais de líquido que a última.

Dessa forma, estudos mais detalhados precisam ser feitos para se determinar qual a quantidade de parte líquida é relevante na dessulfuração.

4 | CONCLUSÃO

As principais conclusões obtidas por esse trabalho são as seguintes:

O aumento da utilização de pré-cal nas misturas favoreceu a elevação da eficiência.

Isso porque a decomposição de carbonatos promoveu um aumento da agitação de escória, o que diminui a aglomeração das partículas.

O uso da fluorita diminui a formação de fases sólidas, melhorando a cinética da reação. Fato esse nitido quando analisado pelo fator de dessulfuração.

O uso da borra de alumínio e sodalita, juntamente com o aumento de pré-cal favoreceram o aumento da eficiência de dessulfuração;

Em relação ao fator de dessulfuração, estudos mais detalhados precisam ser feitos para se determinar qual a quantidade de parte líquida é relevante na dessulfuração.

REFERÊNCIAS

- 1 Silva MA. Avaliação da utilização de agentes dessulfurantes a base de carbureto de cálcio contendo sodalita em substituição à fluorita em carro torpedo [dissertação de mestrado]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2012.
- 2 Kirmse OJ. Estudo do comportamento metalúrgico do “Reator Kambara” através de modelagem física [dissertação de mestrado].Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto; 2006.
- 3 McFeaters LB, Fruehan RJ. Desulfurization of Bath Smelter Metal. Metallurgical Transactions B. 1993; n. 3, v. 24, p. 441-448.
- 4 Niedringhaus JC, Fruehan RJ. Reaction Mechanism for the CaO-Al and CaO-CaF₂ Desulfurization of Carbon-Saturated Iron. Metallurgical Transactions B. 1988; n. 2, v. 19, p. 261-268.
- 5 Grillo FF, Oliveira HCC, Soares SG, Tenorio JAS, Oliveira JR. Desenvolvimento de modelo para prever a eficiência de misturas dessulfurantes de ferro gusa através de termodinâmica computacional. In: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. Anais do 46º Seminário de Aciaria; 2015; Rio de Janeiro, Brasil.
- 6 Ghosh A. Secondary Steelmaking: Principles and Applications. Boca Raton: CRC Press LLC; 2001.
- 7 Wang H, Zhang T, Zhu H, Li G, Yan Y, Wang J. Effect of B₂O₃ on Melting Temperature, Viscosity and Desulfurization Capacity of CaO-based Refining Flux. ISIJ International. 2011; n. 5, v. 51, p. 702-706.;

FOTOCROMISMO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE FILMES DE TiO_2 OU DE TiO_2 CONTENDO DOIS DIFERENTES PRECURSORES DE TUNGSTÊNIO

Data de aceite: 01/06/2022

Data de submissão: 10/05/2022

Luana Góes Soares da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Departamento de Engenharia de Materiais
Porto Alegre – RS

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4227220Y>

Annelise Kopp Alves

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Departamento de Engenharia de Materiais
Porto Alegre – RS

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4762707Y3>

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 tungstico) 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: The color view 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 referred to as "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, white powder and yellow powder respectively. These oxides manifest a wide variety of colors, resulting from the 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 phases present were detected by X-ray diffraction (XRD), the microstructure was verified by scanning electron microscopy (SEM), heterogeneous photocatalysis determined the photocatalytic activity of the samples by means of degradation tests of 125 mL of a 20 ppm solution of methyl orange dye, and colorimetry evaluated the photochromic effect on the films using a colorimeter. The results indicate that the TiO_2 films containing $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were the most efficient in the mineralization of the dye and simultaneously expressed the greatest colorimetric variations. Due to the 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 the absorption of light by them.

KEYWORDS: 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 absorvância, 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 corindon, 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 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 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 bquer 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 – Á solução de TiO_2 supracitada foi acrescentado 0,10 g de ácido tungstico (H_2WO_4) e 1 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).
- III. Solução de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Á 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.



(a) (b) (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 $2\Theta = 27,294^\circ$.

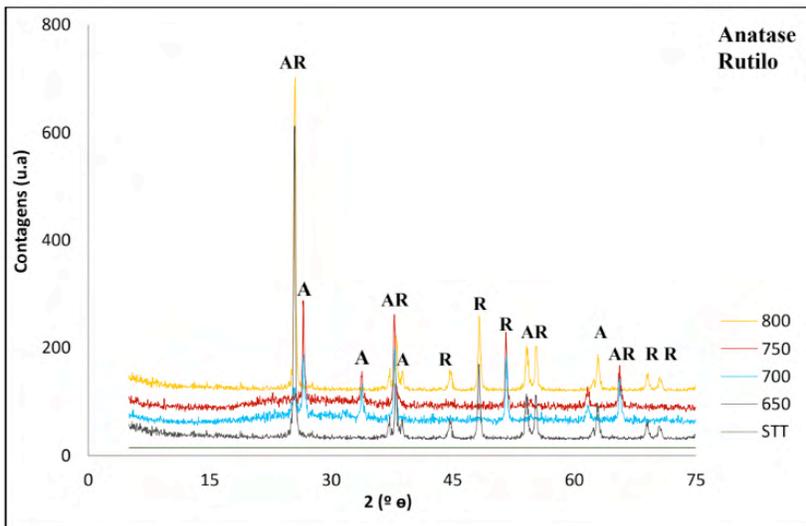


Figura 2: Espectros de difração de raios X das amostras sem tratamento térmico e das tratadas entre as temperaturas de $650\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$.

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 $2\Theta = 27,294^\circ$.

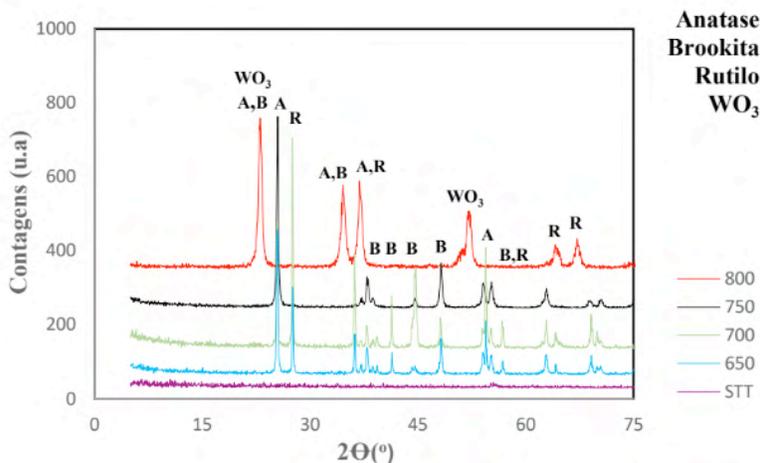


Figura 3: Espectros de difração de raios X das amostras de TiO_2/WO_3 sem tratamento térmico e das tratadas entre as temperaturas de 650 °C e 800 °C.

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 Na(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.

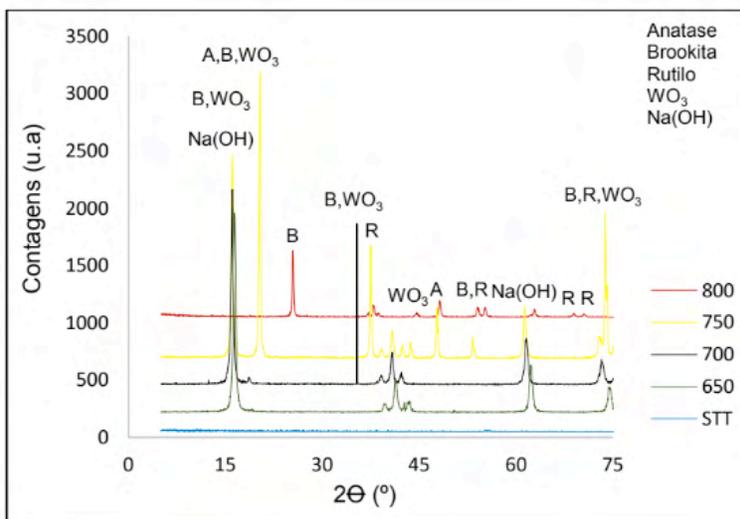


Figura 4: Espectros de difração de raios X das amostras de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ sem tratamento térmico e das tratadas entre as temperaturas de 650 °C e 800 °C.

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 $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$. 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 $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (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 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (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 $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, proveniente do precursor ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) utilizados na síntese dessas fibras.

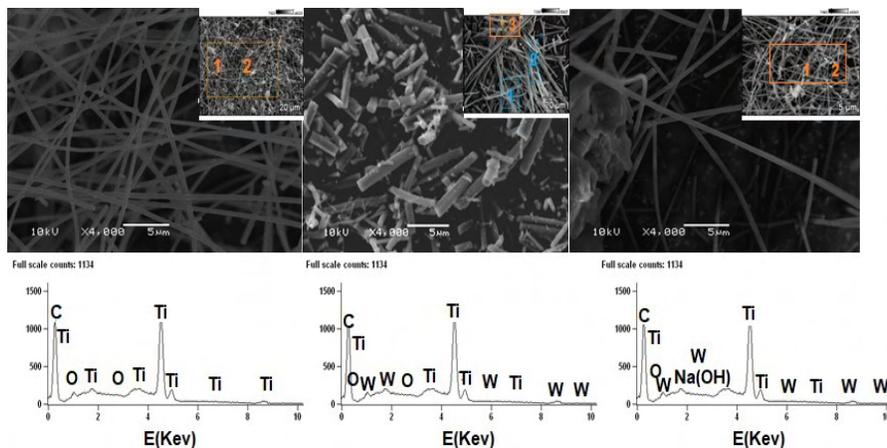


Figura 5: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras de (a) TiO₂, (b) TiO₂/WO₃ e (c) TiO₂/Na₂WO₄·2H₂O.

Fonte: Próprias autoras, 2021.

A Figura 6a-c mostra a coloração das soluções de TiO₂, TiO₂/WO₃ e de TiO₂/Na₂WO₄·2H₂O antes da síntese das fibras por *electrospinning*. A solução de TiO₂ é amarelo-claro. A solução de TiO₂/WO₃ é amarelo. A solução de TiO₂/Na₂WO₄·2H₂O é transparente.

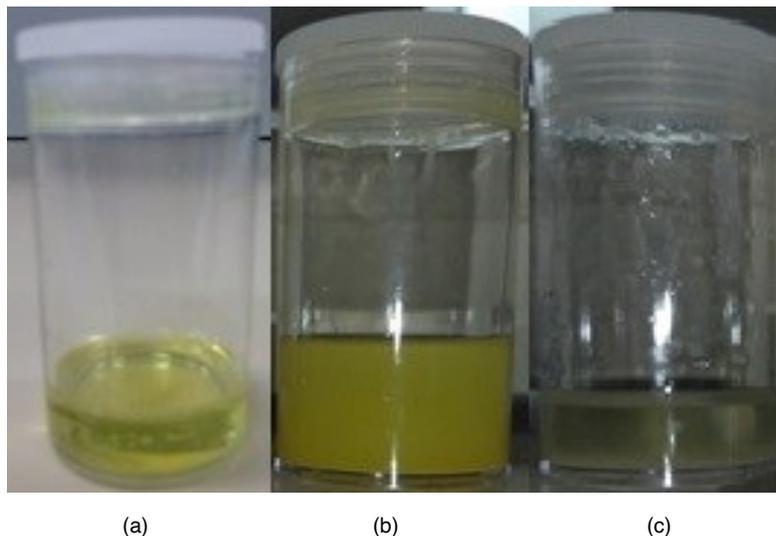


Figura 6: Cores transmitidas pelas soluções de (a) TiO₂, (b) TiO₂/WO₃ e de (c) TiO₂/Na₂WO₄·2H₂O.

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.

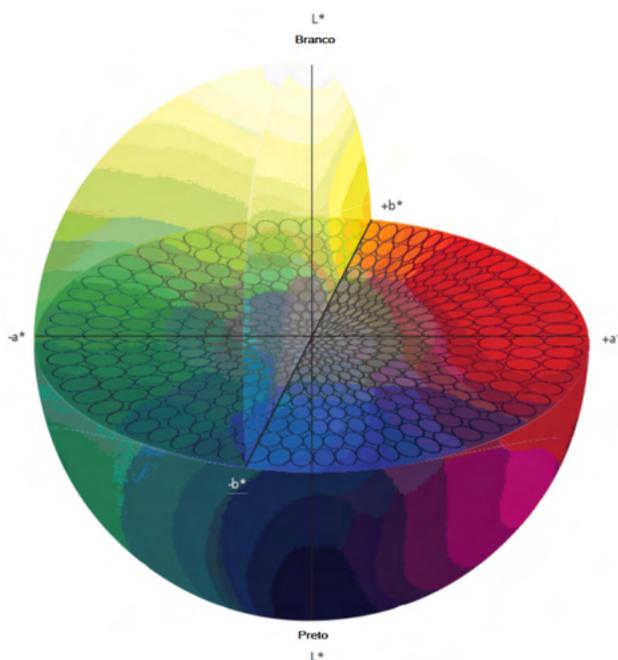


Figura 7. Esfera de cores do sistema CIE-Lab.

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
Pò 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 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) 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.

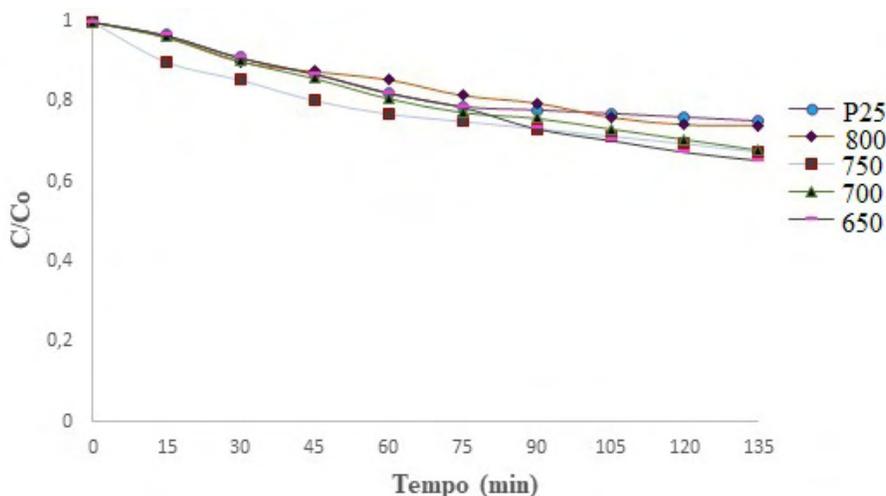


Figura 8: Fotoatividade das amostras de TiO_2 na descoloração do corante alaranjado de metila.

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 tungstico 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).

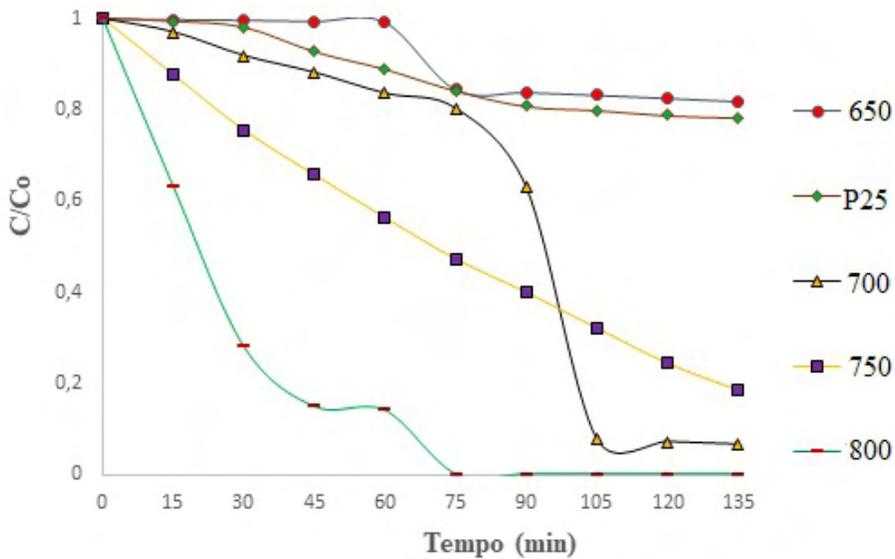


Figura 9: Fotoatividade das amostras de TiO_2/WO_3 na descoloração do corante alaranjado de metila.

Fonte: Próprias autoras, 2021.

As amostras mais eficazes na degradação do corante alaranjado de metila foram os filmes contendo $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 O_2) na rede cristalina do TiO_2 . As vacâncias de O_2 são defeitos pontuais que ocupam posições atômicas de rede e estão fortemente ligadas à aplicação em fotocatalise. Com a presença do sódio o TiO_2 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 O_2 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 TiO_2 black com excelente desempenho fotocatalítico, devido a geração de vacâncias de O_2 .

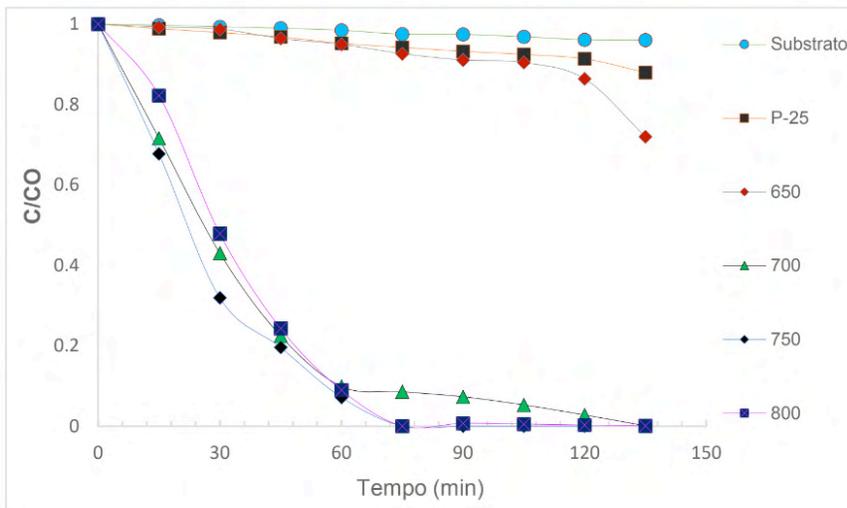


Figura 10: Fotoatividade das amostras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na descoloração do corante alaranjado de metila.

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.

CAPÍTULO 4

COMPÓSITO POLIMÉRICO DE FIBRAS DE JUTA E VIDRO-E COMO POTENCIAL USO EM PRÓTESES/ÓRTESES: PROPRIEDADES MECÂNICAS E CONFIGURAÇÕES

Data de aceite: 01/06/2022

Sérgio Renan Lopes Tinô

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG). Departamento 4 - Engenharia Mecânica
Goiânia, GO, Brasil

Manoel Ivany de Queiroz Júnior

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG). Departamento 4 - Engenharia Mecânica
Goiânia, GO, Brasil

Vinicius Carvalhaes

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG). Departamento 4 - Engenharia Mecânica
Goiânia, GO, Brasil

Thamise Sampaio Vasconcelos Vilela

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG). Departamento 4 - Engenharia Mecânica
Goiânia, GO, Brasil

Ana Cláudia Juliano Carvalho

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG). Departamento 4 - Engenharia Mecânica
Goiânia, GO, Brasil

Lucas Teles Oliveira

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG). Departamento 4 - Engenharia Mecânica
Goiânia, GO, Brasil

Paula Micaelly Ferreira Bueno

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG). Departamento 4 - Engenharia Mecânica
Goiânia, GO, Brasil

RESUMO: O processo de hibridização com fibras naturais vem tomando espaço no mercado, devido à preocupação ambiental, já que as fibras naturais se degradam com o passar do tempo. A utilização de fibras naturais em plásticos reforçados (compósitos) resulta em uma maior leveza, pois a junção dos dois materiais produz um compósito com propriedades específicas satisfatórias para projetos mecânicos. Sendo assim, este trabalho busca avaliar as propriedades mecânicas à tração uniaxial e as características de fratura de um biocompósito híbrido produzido a partir da junção fibra de vidro-E e fibra natural de juta, além de comparar as propriedades obtidas com aquelas alcançadas em outros compósitos de configurações distintas existentes na literatura. O processo de fabricação utilizado foi o Hand Lay-up, sendo a placa LH com configuração: fibra de juta ($\pm 90^\circ$), fibra de juta ($\pm 90^\circ$), fibra de vidro-E ($\pm 45^\circ$), fibra de juta ($\pm 90^\circ$) e fibra de juta ($\pm 90^\circ$). Foram fabricados corpos de prova do compósito híbrido e realizados ensaios de tração uniaxial, a fim de avaliar os dados referentes à resistência mecânica específica do compósito laminado híbrido em comparação a compósitos híbridos já testados para uso em próteses/órteses ou para aplicações estruturais.

PALAVRAS-CHAVE: Propriedades mecânicas; Fratura; Hibridização; Compósitos poliméricos.

ABSTRACT: The process of hybridization with natural fibers has been taking space in the market, due to environmental concern, as the natural fibers degrade over time. The use of natural fibers in reinforced plastics (composites) results in greater lightness, as the joining of the two materials produces a composite with specific properties satisfactory for mechanical projects. Therefore, the course conclusion work seeks to evaluate the mechanical properties at uniaxial traction and the fracture characteristics of a hybrid biocomposite produced from the junction fiberglass-e and natural jute fiber, besides comparing the properties obtained with those achieved in other composites of different configurations existing in the literature. The manufacturing process used was the Hand Lay-up, being the LH board with configuration: jute fiber ($\pm 90^\circ$), jute fiber ($\pm 90^\circ$), glass fiber-e ($\pm 45^\circ$), jute fiber ($\pm 90^\circ$) and jute fiber ($\pm 90^\circ$). Hybrid composite specimens were manufactured, and uniaxial traction tests were performed in order to evaluate data regarding the specific mechanical resistance of hybrid laminated composite compared to hybrid composites already tested for use in prosthesis/orthoses or for structural applications.

KEYWORDS: Mechanical properties; Fracture; Hybridization; Polymeric composites.

1 | INTRODUÇÃO

A resposta mecânica dos materiais compósitos depende de uma gama de fatores, como a natureza de seus constituintes (tipos de reforço e matriz), o percentual de seus constituintes, assim como, também, a distribuição e orientação das fibras, desta forma, o grau de anisotropia é um fator importante a ser avaliado nestes materiais (Herakovich, 1997).

Além disso, questões como a sustentabilidade se tornou um dos assuntos mais discutidos atualmente quando se trata de desenvolvimento tecnológico. A busca por novos materiais de origem natural que visam substituir compósitos não renováveis é importante para que se obtenham alternativas no combate à escassez de recursos (da Silva *et al.*, 2018). Muitas vezes, materiais cerâmicos, poliméricos ou ligas metálicas não possuem propriedades que atendam uma função específica na indústria moderna, tornando necessária a junção de materiais com características distintas, que, por consequência, resultam em compósito híbrido que possui propriedades intermediárias almejadas pela indústria.

De acordo com Oliveira (2007), os materiais compósitos híbridos podem ser formados por diversos tipos de reforços e combinações de fibras e partículas. Exemplos de fibras que podem ser utilizadas são a fibra de vidro-E e a fibra de juta.

Diante disto, a fibra de vidro-E é um importante material utilizado como reforço para materiais plásticos devido ao seu baixo custo e por possuir propriedades mecânicas satisfatórias. No entanto, possui alguns pontos negativos quando comparada às fibras naturais, tais como: alto consumo de energia, risco à saúde quando inalado, não ser biodegradável, entre outros (Barbosa, 2011).

Dessa forma, outros autores como Carvalho e Cavalcanti (2006) apresentaram o

porquê da implantação de fibras naturais, produzindo, juntamente com fibras de vidro-E, compósitos híbridos. As fibras vegetais apresentam vantagens importantes, como: baixo custo, baixa densidade, boa resistência mecânica, baixa abrasividade aos equipamentos de processo e por serem provenientes de fontes renováveis de matéria-prima, disponíveis em todo o mundo (Carvalho e Cavalcanti, 2006).

Dentro desta perspectiva, o desenvolvimento de novos materiais, incluindo a utilização de fibras naturais, pode atender às necessidades estruturais e às questões ambientais. Os compósitos híbridos a base de fibras naturais e sintéticas podem ser uma das soluções para a aplicação de elementos estruturais de médio porte.

Os compósitos poliméricos com mesma resina e fibras utilizados neste trabalho e também utilizados em Queiroz (2008), foram submetidos a ensaios mecânicos, com objetivo de uso para a fabricação de próteses em pessoas amputadas.

Deste modo, o presente artigo propõe a fabricação de uma placa híbrida constituída de fibras de vidro e juta utilizando o método de fabricação Hand Lay-up com duas configurações distintas. A placa fabricada, LH, constituída de duas camadas de fibra de juta nas extremidades e uma de fibras de vidro-E no centro, se configura da seguinte forma: fibras de juta ($\pm 90^\circ$), fibras de juta ($\pm 90^\circ$), fibras de vidro-E ($\pm 45^\circ$), fibras de juta ($\pm 90^\circ$) e fibras de juta ($\pm 90^\circ$). Portanto, o objetivo é produzir um novo material com potencial de uso em próteses de membros inferiores e, por consequência, realizar um estudo comparativo com o que propôs Queiroz (2008) em sua tese e com outras pesquisas sobre materiais híbridos compósitos, relacionando aquelas propriedades mecânicas com as obtidas neste trabalho.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Laminado e corpos de prova:

Foi utilizada a resina de poliéster insaturada ortoftálica como matriz plástica para confecção dos laminados compósitos. Essa matriz possui como propriedades, de acordo com Pereira (2016), baixa viscosidade, cura rápida e baixo custo. Como agente do sistema catalítico (cura a temperatura ambiente) foi usado o MEKP (peróxido de metil etil cetona), catalisador utilizado em vasta escala na indústria de plásticos reforçados.

Foram utilizados para confecção dos laminados compósitos os seguintes reforços:

- Tecido bidirecional de fibra de vidro-E com gramatura de aproximadamente 200 g/m² adquiridas no comércio local de Goiânia-GO, Vi Fiberglass.
- Tecido bidirecional de fibra de juta com uma gramatura de 306 g/m² e utilizado na confecção do compósito, adquirido no comércio local de Goiânia, Casa da Boneca.

Para o processo de fabricação do compósito foi utilizado o processo manual de

laminação, Hand Lay-up, o qual será feito a partir da disposição das mantas de fibra sobre a superfície de um molde, seguido da aplicação de resina. A cada 200ml de resina de poliéster, utilizada para a fabricação da placa, foram utilizadas 40 gotas de catalisador. Assim, o compósito híbrido adquire a forma estrutural de um laminado com um total de cinco camadas, sendo quatro camadas de fibra de juta e uma camada de fibra de vidro-E.

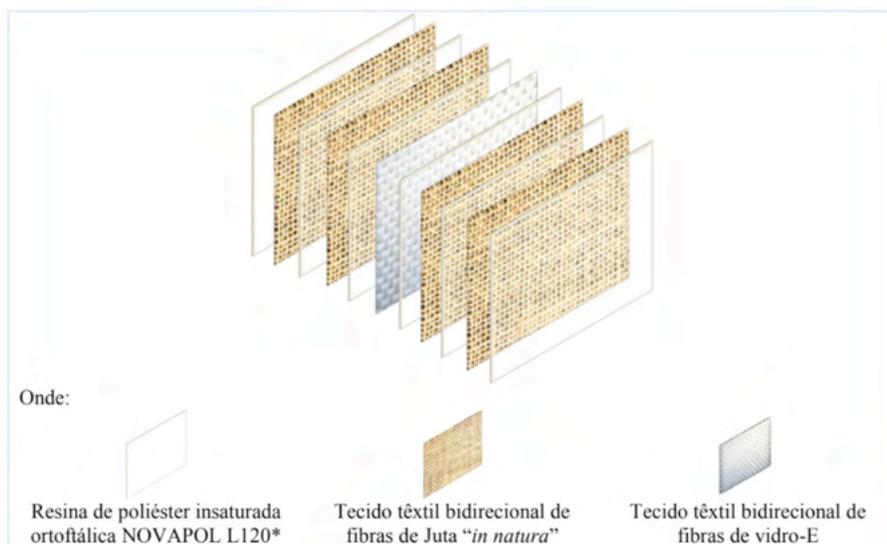
O laminado híbrido (LH) possui fibras dispostas na seguinte orientação e sequência, ou configurações: Fibra de juta ($\pm 90^\circ$), fibra de juta ($\pm 90^\circ$), fibra de vidro-E ($\pm 45^\circ$), fibra de juta ($\pm 90^\circ$) e fibra de juta ($\pm 90^\circ$).

A Fig.1 representa a configuração que deverá ser utilizada para a fabricação dos corpos de prova.

Para efetuar o corte dos corpos de prova foi utilizado um disco de corte segmentado diamantado, a seco, de forma a evitar um possível “arranque” de fibras ou quaisquer outros tipos de danos.

Para uma melhor obtenção dos corpos de prova foi retirada uma rebarba de aproximadamente 5,0 cm nas laterais da placa do compósito, com intuito de eliminar possíveis descontinuidades e mau acabamento, como, por exemplo, variações da espessura e maiores percentuais de defeitos internos provenientes do processo de fabricação.

Após a obtenção das dimensões apropriadas dos corpos de prova, foram realizados os procedimentos de lixamento e polimento nas regiões onde o disco de corte foi aplicado. Para tanto, utilizou-se lixas d’água aquecido de números 150, 180, 240, 320, 400 e 600.



* As camadas transparentes de resina são apenas para ilustração já que as mesmas são impregnadas diretamente nas camadas de reforço do laminado.

Figura 1: Configuração do Laminado Híbrido (LH).

Como a espessura dos laminados apresenta variações em função do processo de fabricação utilizado, foram necessários pelo menos 5 (cinco) medidas na região do galgo para a obtenção do valor médio das dimensões de cada corpo de prova, tendo sido utilizado um paquímetro digital do fabricante Starret com resolução de 0,01 mm. As dimensões dos corpos de prova estão de acordo com a norma ASTM D3039 (2008). A Fig. 2 apresenta o corpo de prova de cada placa de laminado híbrido seguindo suas dimensões.

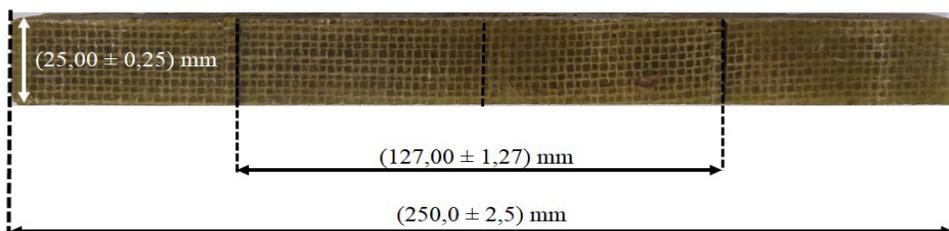


Figura 2: Detalhamento dos CP's para o ensaio de tração uniaxial.

Ensaio de tração uniaxial:

Para a determinação das propriedades mecânicas de resistência última, módulo de elasticidade longitudinal (determinado na direção de aplicação da carga) e deformação na ruptura, para os corpos de prova com e sem presença de descontinuidade geométrica, foram realizados os ensaios de tração uniaxial utilizando a norma ASTM D3039 (2008).

Os ensaios foram realizados utilizando uma máquina de Ensaio Universal Mecânica (Shimadzu Autograph AGI-250 KN) com capacidade máxima de 250 kN, a uma velocidade de deslocamento de 1,0 mm/min, e foram realizados à temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$). Os testes foram conduzidos a uma velocidade de deslocamento de 1,0 mm/min à temperatura ambiente.

Análise da fratura:

A caracterização da fratura macroscópica foi realizada e fundamentada de acordo com a norma ASTM D3039 (2008), na qual descreve e caracteriza todos os tipos de fraturas válidas. As imagens são obtidas por meio do sistema de scanner digital.

Comparativos com outras fibras naturais utilizadas em elementos estruturais:

Será realizado um levantamento teórico de pesquisas científicas para formular estudo comparativo das propriedades mecânicas de compósitos híbridos constituídos de fibra de vidro e fibras naturais, a fim de avaliar qual possui melhor aplicabilidade para o uso em próteses/órteses e elementos estruturais.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades Mecânicas - Tração Uniaxial:

Para a determinação das propriedades mecânicas dos corpos de prova já analisados consultou-se a norma ASTM D 3039 (2008) que padroniza os ensaios de tração. A Fig. 3 apresenta o gráfico de Tensão x Deformação do material em cinco amostras válidas e suficientes conforme a norma supracitada, nas quais as fraturas ocorreram dentro do comprimento útil do corpo de prova.

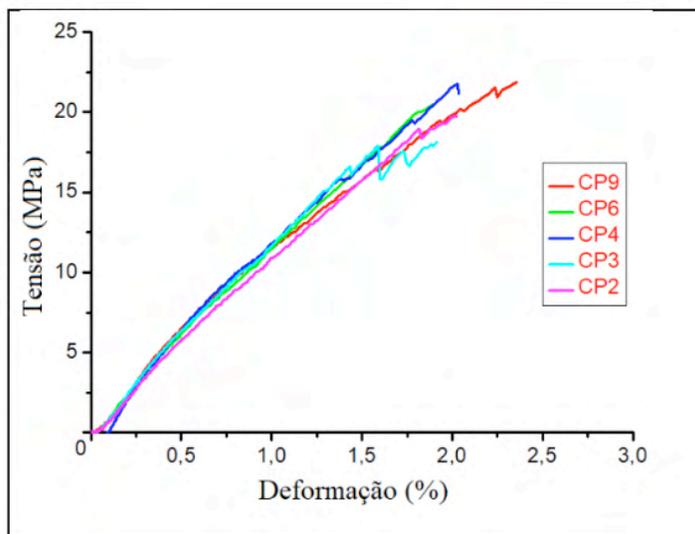


Figura 3: Diagrama tensão x deformação – Laminado LH.

Pode-se observar (ver Fig. 3) uma relação linear entre a tensão e a deformação do material. Essa linearidade é descrita pela Lei de Hooke, a qual estabelece que a deformação sofrida por um corpo elástico é diretamente proporcional a força exercida no mesmo. Mesmo se tratando de um material considerado anisotrópico e não homogêneo, em Tinô e Aquino (2012) essa característica também foi encontrada em laminados compósitos a base de fibras de vidro-E tipo manta (7 camadas) impregnados com resina poliéster. Em Batista (2017), nos dois laminados compósitos de tecidos híbridos carbono/vidro-E e aramida/vidro-E de 10 camadas e impregnados com resina de poliéster, até mesmo em presença ou não de concentração de tensão por furo concêntrico circular, também foi observada linearidade entre a tensão e a deformação.

Com o gráfico da Fig. 3 foi possível obter os valores médios das seguintes propriedades mecânicas: resistência última à tração, módulo de elasticidade e deformação de ruptura à tração. A Tab. 1 mostra tais propriedades, bem como os valores médios e o

desvio padrão dos dados.

Corpos de prova	Máxima carga (kN)	Tensão Última (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Deformação de ruptura (%)
CP1	4,15	19,73	1,10	2,03
CP2	3,77	18,11	1,20	1,91
CP3	4,35	21,12	1,31	2,03
CP4	4,21	20,46	1,15	1,89
CP5	4,73	21,86	1,19	2,36
Valores médios	4,24	20,26	1,19	2,04
Desvio padrão	0,35	1,44	0,08	0,19

Tabela1: Resultados obtidos pelo ensaio de tração – Tração uniaxial.

Análise da Fratura:

A Fig. 4. mostra um dos corpos de prova do LH fraturado, com fratura segundo a norma ASTM D3039 (2008) do tipo LGM (lateral e no meio do galgo).

Na Fig. 4., ao analisar a fratura macromecânica, pode-se destacar o rasgamento das fibras de vidro-E, uma vez que o rompimento está totalmente concentrado na região de fratura final, com poucas microfissuras na matriz, dano característico em materiais compósitos poliméricos reforçados por tecidos de fibras sintéticas (Freire Jr. e Aquino, 2002). Esse fenômeno é proveniente da desaderência fibra/matriz provocada pela propagação da microfissuração na interface. Vale lembrar que o rasgamento das fibras é perceptível apenas após a retirada do corpo de prova da máquina.

De acordo com Queiroz (2008), esse é um tipo de fratura adesiva, o que significa a falta de aderência da fibra/matriz na região de fratura final. A presença de delaminação (separação das camadas) não foi observada na região de fratura final.

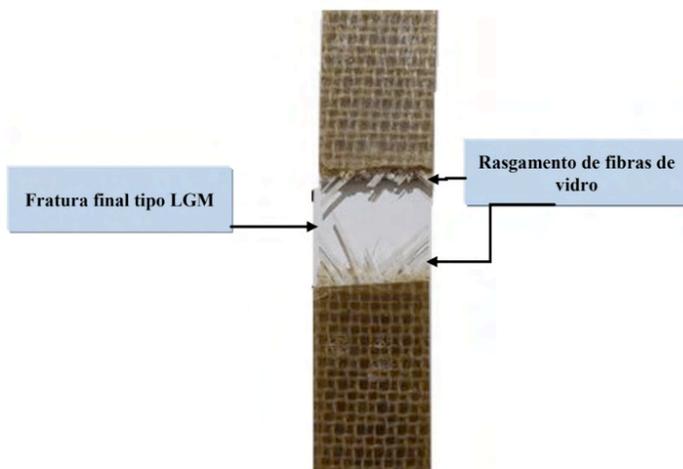


Figura 4: Corpo de prova fraturado LH.

Observa-se, também, a ocorrência de microfissuração transversal da matriz, bem como o rasgamento do tecido de fibras de vidro, dano característico em materiais compósitos poliméricos reforçados por tecidos de fibras sintéticas (Tinô *et al.*, 2014). Esse fenômeno é proveniente da desaderência fibra/matriz provocada pela propagação da microfissuração na interface.

Comparativo global das propriedades mecânicas de diferentes fibras naturais:

A seguir, um estudo comparativo entre propriedades mecânicas obtidas de diversos estudos existentes na literatura, que investigam a influência de fibras naturais, como fibra de juta, sisal e licuri e sintéticas, além de diferentes combinações entre elas, assim como a variação da matriz polimérica e a configuração dos compósitos como um todo. Será observado que, com a variação do material e da configuração estudada, varia também as propriedades mecânicas obtidas para cada compósito.

Comparativo: Resistência à Tração

Os resultados foram obtidos através da comparação de propriedades mecânicas colhidas nos artigos selecionados para estudo que utilizaram compósitos híbridos com fibras naturais, além da obtenção de propriedades mecânicas por meio do ensaio de tração do laminado híbrido produzido neste trabalho.

Com a análise dos estudos que serão apresentados, poder-se-á comparar os resultados das propriedades mecânicas obtidos nos ensaios realizados no Laminado Híbrido desenvolvido neste trabalho estão de acordo com os encontrados nos compósitos híbridos com fibras naturais presentes na literatura.

A seguir, observa-se um gráfico comparativo (Fig. 5.) mostrando os valores de limite

de resistência à tração apresentadas em cada artigo analisado. Para cada autor há uma ou mais configurações do material de estudo.

No artigo intitulado “Failure Theories and Notch Type Effects on the Mechanical Properties of Jute-Glass Hybrid Composite Laminates” por Fontes *et al.* (2019) é apresentado um compósito híbrido obtido industrialmente composto por Fibra de Vidro, Fibra de Juta como reforço, e como matriz resina de poliéster ortoftálico. Os laminados foram obtidos em duas configurações distintas, a primeira sendo L1U: [Juta($\pm 45^\circ$) / Juta($0/90^\circ$) / Vidro($0/90^\circ$) / Juta($0/90^\circ$) / Juta($\pm 45^\circ$)] e a segunda [Juta($0/90^\circ$) / Juta($0/90^\circ$) / Vidro($0/90^\circ$) / Juta($0/90^\circ$) / Juta($0/90^\circ$)]. Os valores de limite de resistência à tração foram obtidos através de ensaio de tração uniaxial executado em ambos os laminados.

De acordo com os autores, a presença de fibras com diferentes propriedades mecânicas e físicas de um compósito laminado pode causar grandes dispersões quando comparado com laminados reforçados com um único tipo de fibra, principalmente em caso de fibras sintéticas, como a fibra de vidro. Além disso, os autores ainda destacam que a colocação de fibras a $\pm 45^\circ$ na direção de aplicação da carga na camada exterior do laminado L1U, quando comparado com o L2U, resultou em um aumento de força de 30,80% e as camadas exteriores com fibras a $0/90^\circ$ produziram uma carga inferior no início do carregamento, influenciando o resultado final da tração do laminado. Desta forma, obtiveram um limite de resistência à tração de 58.25 MPa com desvio padrão de ± 1.09 para o L1U e um limite de resistência à tração de 40.31 MPa com desvio padrão de ± 2.69 para o L2U.

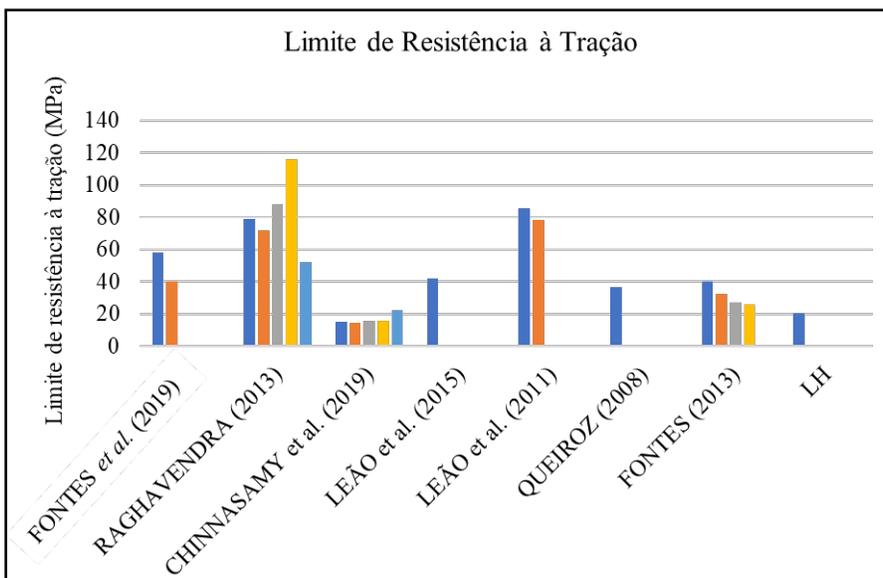


Figura 5: Gráfico Comparativo para Limite de Resistência à Tração.

Já o artigo “Mechanical properties of woven jute–glass hybrid-reinforced epoxy composite” por Raghavendra *et al.* (2013) contou com o método de fabricação manual Hand Lay-up. Utilizou como reforço as fibras de juta e de vidro, como matriz resina epóxi, além do endurecedor HY-951. Foram apresentadas cinco configurações distintas, combinando a fibra de juta e de vidro de três maneiras diversas além de utilizar apenas a juta e a fibra de vidro nas outras duas configurações. As configurações são L1: quatro camadas de Fibra de Vidro, com Limite de resistência a tração de 116 MPa; L2: quatro camadas de Fibras de Juta com Limite de resistência a tração de 56 MPa; L3: Fibra de Vidro, Juta, Vidro e Juta com Limite de resistência a tração de 79 MPa; L4: Fibras de Juta, Vidro, Vidro e Juta com Limite de resistência a tração de 72 MPa e L5: Fibras de Vidro, Juta, Juta e Vidro com Limite de resistência a tração de 88 MPa. Nota-se que o aumento da resistência à tração nos laminados com Fibra de Vidro se dá devido ao fato de as Fibras de Vidro serem mais fortes e rígidas do que as fibras de juta. Os autores concluíram que por incorporação de fibras naturais e tradicionais contínuas no polímero, as propriedades mecânicas obtiveram melhora.

O artigo de Chinnasamy *et al.* (2019), intitulado “Studies on mechanical properties of sisal and jute fiber hybrid sandwich composite”, estuda as propriedades mecânicas de compósitos híbridos utilizando como reforço as Fibras de Sisal e Juta e como matriz resina epóxi em conjunto com o endurecedor HY951. Os autores apresentaram cinco diferentes configurações. A primeira, contendo em sua composição 0% de Fibra de Juta e 35% de Sibra de Sisal, obteve uma Limite de resistência à tração de 15,38 MPa; a segunda, contendo 10% de Juta e 25% Sisal, com Limite de resistência à tração de 14,51 MPa; a terceira, composta por 20% de Juta e 15% de Sisal, com uma Limite de resistência a tração 15,91 MPa; a quarta, contendo 25% de Juta e 10% de Sisal, com Limite de resistência a tração de 15,78 MPa; e a última, contendo 35% de Juta e 0% de Sisal, com uma força tensão de 22,53 MPa. Os autores concluíram que a adição de Fibra de Sisal diminui a tensão do compósito e que a tensão do compósito de Fibra de Juta possui propriedades superiores.

Na pesquisa desenvolvida por Leão *et al.* (2015) com título, “Accelerated environmental aging effects in structural integrity of licuri fiber reinforced plastics” foram investigados os efeitos do envelhecimento de uma fibra natural nas propriedades mecânicas de um plástico reforçado por fibra de licuri. Para avaliar tais efeitos da degradação do material orgânico foram realizadas análises microscópicas da microestrutura do material, bem como sua perda de massa. A fabricação do compósito laminado envolveu duas camadas de fibra de licuri na mesma direção com gramatura de $[418,27 \text{ gVm}]^2$ e três camadas de resina de poliéster orto-tereftálica com o catalisador peróxido de metiletil cetona. O limite de resistência à tração encontrado para o compósito laminado em suas condições originais de fabricação foi de $(41,9 \pm 2,5)$ MPa.

O artigo intitulado “Bending in Laminas of NFPR: Type of Reinforcement, Fracture and Properties”, realizado também por Leão *et al.* (2011), apresenta a influência da

gramatura do tecido de reforço nas propriedades mecânicas obtidas por meio do ensaio de flexão em três pontos. Para este trabalho foram desenvolvidas duas placas por meio do método de fabricação manual Hand Lay-up, tais placas foram denominadas LG1 (com baixa gramatura do tecido de reforço) e LG2 (com o tecido de reforço de alta gramatura). A fibra natural utilizada foi a de licuri com as seguintes gramaturas: $[418,21 \text{ gm}]^{(-2)}$ e $[572,48 \text{ gm}]^{(-2)}$, enquanto a resina utilizada na fabricação foi a de poliéster ortoftálica. O valor médio para a resistência à tração do material analisado foi de 85,37 MPa para o LG1 e 78,58 MPa para o LG2.

Na pesquisa desenvolvida por Queiroz (2008), o compósito laminado foi fabricado também utilizando a técnica de laminação Hand Lay-up e o reforço com a resina de poliéster ortoftálica como matriz. A configuração da placa desenvolvida foi a seguinte: Fibra de juta (± 45), Fibra de juta (± 90), Fibra de vidro-E (± 90), Fibra de juta (± 90) e Fibra de juta (± 45), resultando em um compósito de espessura aproximada de 5,5 mm. Ressalto ainda que, a fibra de juta utilizada pelo autor possuía trama de 3617,1 denier e urdume de 3245,4 denier e o tecido de fibra de vidro-E uma gramatura de 650g/m². A placa fabricada foi cortada com discos de corte diamantados e assim foram feitos os corpos de prova submetidos ao ensaio de tração uniaxial. Os valores médios para a resistência à tração do material foram de: 36,427 MPa.

Com o intuito de obter uma pesquisa mais completa referente à possibilidade de utilizar o laminado híbrido como um elemento estrutural de próteses, Queiroz (2008) também realizou estudos de modelagem e desenvolvimento de protótipos a fim de validar se o compósito desenvolvido pelo mesmo nas devidas configurações possuía capacidade de utilização. Além disso, fez-se necessário submeter os protótipos à avaliação de pacientes para entender se o equipamento atendia à aspectos como conforto e ergonomia.

Fontes (2013), em sua dissertação de mestrado, apresentou um estudo em materiais compósitos híbridos de fibra de vidro-E com fibra de juta. A configuração da placa do material fabricado pelo autor foi: Fibra de Juta (± 90), Fibra de juta (± 90), Fibra de Vidro (± 45), Fibra de juta (± 90) e Fibra de juta (± 90). A confecção do compósito foi realizada utilizando o processo de laminação Hand Lay-up e foram feitos quatro modelos de corpos de prova, sendo assim denominados: CHN – Corpos de prova “Normais” (sem furo), CH6 – Corpos de prova com furo de diâmetro 6,0 mm, CH7,5 – Corpos de prova com furo de diâmetro 7,5 mm e CH9 - Corpos de prova com furo de diâmetro 9,0 mm. Os furos feitos nos corpos de prova objetivaram analisar o comportamento mecânico do material com a interferência da descontinuidade geométrica, tais furos foram realizados no centro geométrico dos corpos de prova. Os valores médios da resistência à tração obtidos foram 40,1 MPa, 32,5 MPa, 27,3 MPa e 25,9 MPa para os corpos CHN, CH6, CH7,5 e CH9, respectivamente.

A pesquisa feita neste trabalho, tendo como fundamento metodológico o processo de moldagem manual Hand Lay-up com a configuração: Fibra de Juta (± 90), Fibra de juta (± 90), Fibra de Vidro (± 45), Fibra de juta (± 90) e Fibra de juta (± 90), submeteu cinco

amostras ao ensaio de tração e obteve um valor médio de resistência à tração de 20,555 MPa.

Comparativo quanto ao Módulo de Elasticidade

A seguir, observa-se um gráfico (Fig. 6) comparativo mostrando os valores de Módulo de Elasticidade apresentados em cada artigo analisado. Para cada autor há uma ou mais configurações do material estudado.

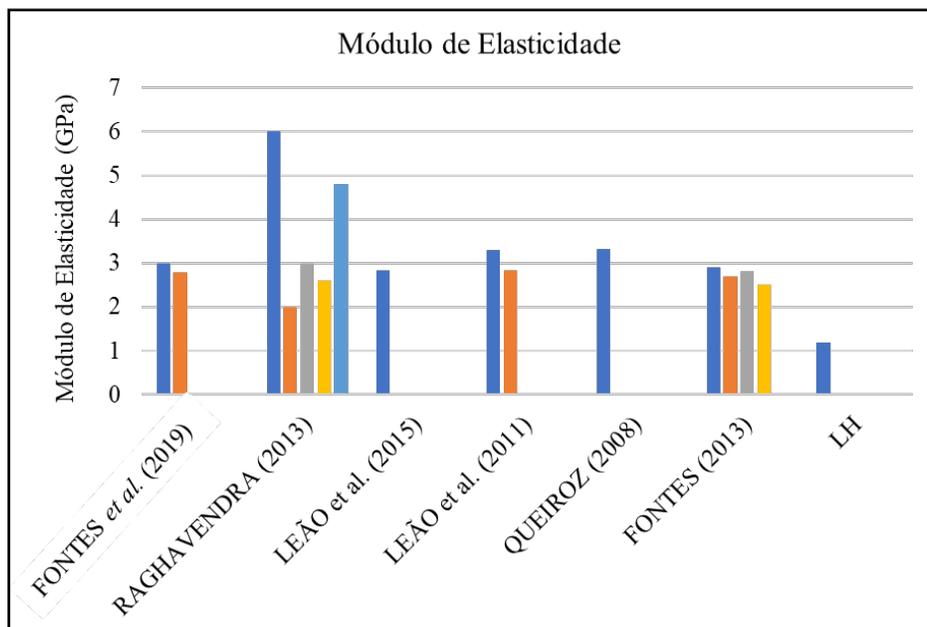


Figura 6: Gráfico Comparativo para Módulo de Elasticidade.

No artigo de Fontes *et al.* (2018), o módulo Young dos laminados compósitos foi determinado utilizando os valores de tensão e deformação antes do dano a fim de evitar possível influência sobre os resultados. Dessa forma, através de duas configurações diversas obteve-se para a apresentada como L1U, Módulo de Elasticidade de 3,00 GPa com Desvio Padrão de $\pm 0,12$. Já para a segunda, indicada como L2U, um Módulo de Elasticidade de 2,78 GPa com Desvio Padrão de $\pm 0,16$. Além disso, o estudo mostrou que ao colocar as fibras a $\pm 45^\circ$ na direção de aplicação da carga na camada exterior do laminado L1U, quando comparado com o L2U, tem-se como resultado um aumento do Módulo de Young em 7,33%.

Em seu estudo os autores Raghavendra *et al.* (2013) obtiveram cinco configurações diversas e observaram que os compósitos laminados de fibra de vidro apresentaram Módulo de Elasticidade superior quando comparados com os compósitos de fibra de juta.

Esse aumento é atribuído ao fato de as fibras de vidro serem mais fortes e rígidas do que as fibras de juta. Os compósitos foram apresentados como L1, L2, L3, L4 e L5 e apresentaram respectivamente Módulos de Elasticidade de 6 GPa, 2 GPa, 3 GPa, 2,6 GPa e 4,8 GPa.

No artigo de Leão *et al.* (2015), o compósito fabricado obteve um perfil de curva de tensão linear até a fratura. Foram realizados testes de tensão em três pontos e testes de desgaste no material. O valor do módulo de Elasticidade encontrado para o compósito de fibra de licuri foi de $2,83 \pm 1,94$ MPa. Como conclusão da pesquisa, constatou-se que após o envelhecimento ambiental acelerado do compósito, o material tem aumento do módulo de elasticidade, sendo assim se torna mais rígido.

Leão *et al.* (2011), conclui em seu artigo que as diferentes gramaturas do tecido de reforço (Licuri) não interferem significativamente nas propriedades mecânicas obtidas por meio do ensaio de flexão em três pontos. As duas placas LG1 (com baixa gramatura do tecido de reforço) e LG2 (com o tecido de reforço de alta gramatura) obtiveram os seguintes valores médios para o módulo de elasticidade: 3,29 GPa para o LG1 e 2,84 GPa para o LG2.

O valor médio do módulo de elasticidade obtido por Queiroz (2008) foi de 3,314 GPa. A pesquisa do autor se baseia na viabilidade da aplicação de um material híbrido de fibra de juta e fibra de vidro-E como parte estrutural em próteses e órteses de pessoas com membros amputados. O autor concluiu em sua tese que dado os valores médios obtidos nos ensaios mecânicos, é possível e viável a utilização do compósito híbrido estudado como elemento estrutural de médio porte, como é o caso das próteses.

Fontes (2013) obteve os seguintes valores médios para os módulos de elasticidade nas respectivas configurações: 2,9 GPa para o compósito CHN; 2,7 GPa para o CH6; 2,8 GPa para CH7,5 e 2,5 para o corpo de prova CH9. O Autor concluiu em sua pesquisa que a presença do furo central modificou a resistência à tração do material negativamente se comparado ao elemento sem descontinuidade. Já para o módulo de elasticidade, as diferenças encontradas entre as configurações não foram significativas, pois se encontram dentro da faixa de dispersão do ensaio. O Módulo de Elasticidade obtido no Laminado Híbrido/LH confeccionado e apresentado neste trabalho foi 1,19 GPa.

4 | CONCLUSÕES

- Em relação ao desempenho mecânico do laminado LH, o comportamento linear entre a tensão e a deformação leva a uma melhor condição de modelamento na idealização do laminado como potencial uso em prótese/órtese;
- Em relação ao ensaio de tração uniaxial realizado no laminado LH, obteve-se como média uma tensão última de 20,25 MPa e módulo de elasticidade de 1,19 GPa. Comparados com Queiroz (2008), que obteve como tensão última 36,43 MPa e 3,31 GPa de módulo de elasticidade. Vale ressaltar que, o autor realizou

em sua tese de doutorado a prototipagem e modelagem de uma prótese utilizando o compósito híbrido e a gramatura dos tecidos consideravelmente superior aos que foram utilizados nesse trabalho. E, portanto, concluiu, a partir dos seus resultados, que o compósito utilizado apresenta propriedades específicas, como resistência e rigidez por unidade de peso, que levam a considerar que seu laminado é seguro como elemento estrutural de médio porte;

- A análise de fratura do LH mostra um rasgamento das fibras de vidro-E, o que, segundo Queiroz (2008), significa uma falta de aderência da fibra/matriz na região da fratura. Neste caso, o rompimento está totalmente concentrado na região de fratura final, com poucas microfissuras na matriz, levando a uma melhor prevenção e controle de falha no elemento estrutural;
- É necessário realizar estudos de modelagem e desenvolver protótipos que garantam a utilização do compósito híbrido de fibra de juta e fibra de vidro-E nas configurações escolhidas para a aplicação como elemento estrutural de próteses. É essencial a realização de mais testes, tais como ensaios de flexão em três pontos e de densidade do material, que auxiliariam na validação do material para a aplicação desejada;
- Na comparação do material proposto com outros compósitos híbridos apresentados em pesquisas de diversos autores, o LH apresentou valores de limite de resistência à tração maiores que trabalhos que utilizaram fibra de sisal e vidro-E, porém, se comparado a outras pesquisas com fibra de juta e vidro-E, o compósito se mostrou com limites de resistência à tração e de módulo de elasticidade menores. Isto indica que a configuração dos materiais utilizados na fabricação dos corpos de prova altera significativamente as propriedades mecânicas do compósito híbrido, sendo necessário, assim, o estudo de mais configurações que permitam alcançar resultados mais satisfatórios em termos de valores de propriedades mecânicas;
- Inobstante ao exposto, mesmo que os diversos trabalhos mencionados não tratem especificamente de materiais para uso em prótese/órtese, os valores de resistência e rigidez aqui aferidos sugerem o uso do laminado LH em elementos estruturais de médio porte, onde se encaixam as próteses/órteses.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao suporte financeiro (bolsa) proveniente do CNPq.

REFERÊNCIAS

ASTM D3039. Standard Test Methods for Tensile Properties of Polymer Matrix Composites. 2008.

Barbosa AP. Características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de buriti. Tese (Doutoramento em Engenharia e Ciências de Materiais). Rio de Janeiro: Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2011.

- Batista, APMC. Comportamento Mecânico de Compósitos poliméricos Híbridos: Estudos Experimentais, analíticos e Numéricos. Tese (Doutoramento em Engenharia Mecânica). Rio Grande do Norte: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2017.
- Carvalho LH, Cavalcanti WS. Propriedades mecânicas de tração de compósitos poliéster/tecidos híbridos sisal/vidro. São Carlos: Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2006.
- Chinnasamy S, Murali G, Tamiloli N, Ravikumar L. Studies on mechanical properties of sisal and jute fiber hybrid sandwich composite. Mater Today: Proceedings, 2019.
- Da Silva RV, Aquino EMF, Rodrigues LPS, Barros, ARF. Desenvolvimento de um compósito laminado híbrido com fibras natural e sintética. Revista Matéria, on-line, 2008. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10974/>>.
- Fontes RS. Compósito polimérico híbrido: comportamento mecânico, descontinuidade geométrica e resistência residual. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.
- Fontes, RS, Bezerra, HAD, Batista, APMC, Tinô, SRL, Aquino, EMF. Failure Theories and Notch Type Effects on the Mechanical Properties of Jute-Glass Hybrid Composite Laminates. Mat Res 2019, 22:1-10.
- HERAKOVICH CT.: "Mechanics of fibrous composites". New York: Ed. Wiley, 1997.
- Leão M, Tinô SRL, Aquino EMF. Accelerated environmental aging effects in structural integrity of licuri fiber reinforced plastics. J of Reinf Plast and Compos 2015; 34:351-363.
- Leao MA, Tinô SRL, Fontes RS, Aquino EMF. Bending in laminas of NFPPR: type of reinforcement, fracture and properties. Mat Res 2011;14: 67-72.
- Oliveira JF. Estudo da influência da configuração em compósitos poliméricos híbridos. Natal: UFRN, 2007.
- Pereira TG. Compósitos produzidos com resina poliéster e fibras de eucalipto tratadas termicamente. Dissertação (Mestrado) Lavras: UFLA, 2016.
- Queiroz WF. Desenvolvimento de métodos construtivos e de novos materiais empregados na confecção de cartuchos de próteses de membros inferiores. Natal, RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- Raghavendra G, Shakuntala OSK, Acharya SK PAL. Mechanical properties of woven jute-glass hybrid-reinforced epoxy composite. J of Compos Mat 2013;10: 31-45.
- Tinô SRL, Aquino EMF. Notched GFRP: anisotropy, residual strength, and fracture characteristics. J Reinf Plast Compos 2012; 31: 29-40.
- Tinô SRL, Fontes RS, Aquino EMF. Theories of failure average stress criterion and point stress criterion in notched fiber-reinforced plastic. J Compos Mater 2014. 48(21): 2669-2676.

ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES DE ADESIVOS À BASE DE RESINA EPÓXI

Data de aceite: 01/06/2022

Data de submissão: 07/05/2022

Silvana de Abreu Martins

Universidade Estadual do Rio de Janeiro/
UERJ, Faculdade de Ciências Exatas e
Engenharias
Rio de Janeiro – RJ
<http://lattes.cnpq.br/2763044952669720>

Alan Sala Bourguignon

Marinha do Brasil, Centro de Mísseis e Armas
Submarinas da Marinha
Rio de Janeiro – RJ
<http://lattes.cnpq.br/2347119485522807>

Carlos Alberto Moreira da Silva Netto

Centro Universitário Estadual da Zona Oeste/
UEZO
Rio de Janeiro

RESUMO: Nas últimas décadas, os materiais adesivos têm sido amplamente utilizados em várias áreas da engenharia, principalmente na indústria automobilística, construção de estruturas na indústria civil, aeroespacial e outras, substituindo outros métodos convencionais utilizados na união de metais e de outras classes de materiais. Em geral, estas estruturas coladas são fabricadas unindo-se os metais com adesivos poliméricos. Assim sendo, existe uma necessidade de melhorar o conhecimento sobre o comportamento destes adesivos, em particular, as propriedades mecânicas e de adesão. Este trabalho tem por

objetivo apresentar um estudo comparativo de algumas das propriedades mecânicas de materiais adesivos a base de resina epóxi. Para isto, desenvolveu-se um estudo comparativo que se mostrou bastante adequado, evidenciando as diferenças e similaridades no comportamento dos materiais. Nesta metodologia analisa-se o desempenho de placas metálicas coladas com estes adesivos, assim como as propriedades mecânicas do adesivo propriamente dito. Foram estudados três tipos de adesivos, onde placas de metal foram coladas e testadas em ensaios de resistência ao cisalhamento, assim como os adesivos foram testados em ensaio de tração. Os resultados mostraram que, mesmo que estes três adesivos apresentem diferenças entre os tempos de cura, método de utilização, aplicação, todos apresentaram comportamento semelhante até aproximadamente 3,0 kN de aplicação da carga na resistência ao cisalhamento, no teste de adesão. Além de que ficou confirmado que dentre os adesivos, o que possui uma carga cerâmica, em sua composição, possui maior resistência mecânica e eficiência na adesão.

PALAVRAS-CHAVE: Adesivos, Epóxi, Juntas coladas, propriedades adesivas.

ABSTRACT: Epoxy adhesive has been widely used in many engineering areas, mainly in automobile industries, building construction and aerospace structures, replacing welds and other conventional joint methods in metals. In general, these structures are manufactured by joining metals with polymeric adhesives. Therefore, there is a need to improve the knowledge about the behavior of these kinds of materials,

especialmente, as propriedades mecânicas e adesivas. Nesta investigação foram estudados três adesivos à base de resina epóxi, e os resultados foram comparados usando uma metodologia desenvolvida que foi bastante adequada. Placas metálicas coladas foram testadas em ensaios de resistência à tração e os adesivos também foram testados em ensaios de tração, bem como em ensaios de fluência, relaxação e temperatura de transição vítrea T_g em DMA (Análise Mecânica Dinâmica). Os resultados mostraram que, mesmo que esses três adesivos apresentem diferenças nos tempos de cura ou na resistência à tração, todos apresentaram comportamento mecânico semelhante até quase 3,0 kN de aplicação de carga em tração, bem como pouca susceptibilidade à fluência à temperatura ambiente apesar de algumas diferenças em suas composições, métodos de aplicação e modo de uso. No entanto, foi confirmado que, entre os adesivos, aquele que possui carga cerâmica, em sua composição, possui melhor resistência mecânica, eficiência na adesão, bem como maior rigidez.

KEYWORDS: Adhesives, Adhesive properties, bonded joints, epoxy resin.

1 | INTRODUÇÃO

A crescente necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias na área de materiais se deve, principalmente, à necessidade de melhoria da relação custo/benefício, além da grande concorrência entre os diversos materiais em um mercado cada vez mais exigente e competitivo. Os materiais adesivos são um exemplo, em especial, adesivos que venham substituir com eficiência outros processos de união de metais, como a solda, parafusos e rebites. Fazendo surgir o interesse em conhecer e melhorar o desempenho de outras metodologias de união de materiais.

Este trabalho tem o objetivo de apresentar um estudo do comportamento na adesão de materiais adesivos à base de resina epóxi em metal. A utilização de adesivos em ligações estruturais tem conhecido ao longo do tempo uma evolução significativa. As juntas coladas são cada vez mais utilizadas em estruturas na indústria automobilística e aeroespacial, essas estruturas são fabricadas pela união de metais através de um adesivo, geralmente de origem polimérica.

Estas uniões por juntas coladas apresentam vantagens significativas, tais como: relação resistência-peso, resistência à fadiga, melhor acabamento, maior absorção de impacto e vibrações, melhor distribuição de tensões na região da colagem, relação custo-benefício, ótima adesão a metais e outros substratos, possibilidade de cura rápida ou lenta numa grande faixa de temperatura, ausência de água ou de outros produtos voláteis durante a reação de cura. Todavia, existem limitações tais como: resistência da junta depende diretamente da preparação da superfície de aplicação, resistência limitada em altas temperaturas, não são desmontáveis, são susceptíveis à degradação ambiental, durabilidade em condições extremas de serviço em longo prazo.

Neste trabalho foi realizado um estudo comparativo entre adesivos comerciais à base de resina epóxi, onde foi analisado o comportamento na adesão de metais. O conjunto metal-adesivo foi avaliado através do ensaio de tração na configuração “Single lap joint”.

Esta configuração de junta colada é a mais simples e a mais estudada na literatura (De Barros *et al.* 2016, Icahr-Aman *et al.* 2007, Da Silva *et al.* 2019, De Souza 2012, Sampaio *et al.* 2016, Trindade *et al.* 2015, Banea *et Al.* 2016). Esta configuração de junta colada é a mais simples, este ensaio permite, não só a determinação da força cisalhamento de um adesivo, quando ligado ao metal, mas também o seu modo de falha.

Os adesivos são muito utilizados na colagem metal-metal, devido à sua alta resistência mecânica e fácil aplicação (Quaresimim e Ricotta, 2006). São estes que se apresentam com maior diversidade de aplicações, sendo utilizados na indústria mecânica para unir quase todos os materiais.

2 | MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Nesta pesquisa foram estudados três adesivos comerciais, um adesivo de cura rápida (ER), um adesivo de cura lenta com no mínimo 24 horas de cura (EL) e um adesivo específico para chumbadores (EC). Estes adesivos são todos à base de resina epóxi e serão denominados conforme tabela 1. Esta tabela apresenta as principais características destes adesivos. Estas características foram obtidas com os fornecedores.

Adesivo	Características
Resina epóxi de cura rápida (ER)	Tempo de trabalho 5 a 10 minutos
	Temperatura de trabalho: 25°C
	Textura: Líquido viscoso
	Razão de mistura volumétrica: 1:1
	Base polimérica: Epóxi
	Coloração após mistura: Laranja
Resina epóxi cura lenta (EL)	Tempo de trabalho: 20 a 30 minutos
	Temperatura de trabalho: 25°C
	Textura: Líquido viscoso
	Razão de mistura volumétrica: 5:1
	Base polimérica: Epóxi
Resina epóxi chumbador (EC)	Coloração após mistura: Branco
	Temperatura de trabalho: 25°C
	Textura: Massa espatulável
	Razão de mistura volumétrica: 4:1
	Base polimérica: Epóxi
	Coloração após mistura : Cinza
	Carga: Cimento

*Todos estes adesivos são comerciais.

Tabela 1 – Principais Características Dos Adesivos Estudados Neste Trabalho.

Os adesivos (ER) e (EC) são de uso imediato, sem necessidade de preparo antes da aplicação. Já o adesivo de cura lenta (EL) consiste em um éter diglicidílico de bisfenol A, no qual endurecedor amina alifática foi adicionado para iniciar o processo de polimerização. Este catalizador foi adicionado na proporção de 20%, conforme especificação do fabricante. Após a adição do catalizador e da sua homogeneização. No adesivo de cura rápida (ER), a cura inicial ocorre em até 30 minutos e a cura total em 24 horas, no adesivo de cura lenta (EL), a cura inicial ocorre em até 24 horas e a cura total em até uma semana, já a resina chumbador (EC), a cura inicial ocorre em até 50 minutos e a cura total em 24 horas.

2.1 Ensaio de cisalhamento (Lap- shear Joint)

Foram realizados ensaios de tração das juntas de cisalhamento simples (ASTM 1002 D, 2010) em uma máquina de ensaios universal Instron 5966, com célula de carga com capacidade de 10 kN, no laboratório de adesão do CEFET/RJ (Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Rio de Janeiro, Brasil).

Para o preparo das amostras, foram realizados os cortes, em chapas de aço de 1/16" (1,5875 mm), conforme a norma ASTM 1002 D (2010) [10], (figura 1) e jateadas com microesferas de vidro AG (53-105 microns) à uma pressão de 9 bar, em uma máquina de jateamento modelo BBV7570/8 da fabricante Blastibrás. A colagem também foi executada de acordo com as medidas do corpo de prova padrão pela norma ASTM 1002 D (2010). As figuras 1 e 2 mostram as chapas de aço cortadas e uma amostra da junta colada sendo ensaiada, respectivamente.



Figura 1 – Corpos de prova conforme ASTM D 1002 (2010).



Figura 2 – Ensaio de tração das juntas de cisalhamento simples.

2.2 Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado conforme norma ASTM D638 (2002)[11]. Os corpos de prova foram confeccionados com as dimensões sugeridas do tipo V dessa norma ASTM D 638.

Os moldes, para o preparo dos corpos de prova, foram confeccionados com borracha de silicone e foram preenchidos com os três tipos de adesivos, confeccionando-se uma média de seis a dez corpos de prova de cada adesivo. Na figura 3 é mostrado um molde, de borracha de silicone.

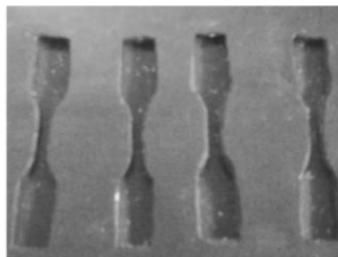


Figura 3: Molde de borracha de silicone para confecção dos corpos de prova ASTM D 638 (2002).

3 | RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A seguir são apresentados os resultados experimentais obtidos nos testes de

adesão, Lap- shear Joint, e nos ensaios de tração.

3.1 Ensaio de Cisalhamento (*Lap-Shear Joint*)

Os resultados dos ensaios de adesão, lap-shear, serão apresentados no diagrama força versus deslocamento, já que as amostras possuíam praticamente as mesmas dimensões na sessão transversal e o interesse aqui é prioritariamente fazer uma comparação entre os materiais os três materiais estudados.

Nas figuras 4, 5 e 6 são apresentados os resultados dos ensaios com os adesivos chumbador (EC), de cura rápida (ER) e de cura lenta (EL) respectivamente e o gráfico comparativo entre os três gráficos, na figura 7.

Na figura 4, observa-se o gráfico que mostra força versus deslocamento, nota-se que a ruptura ocorreu com o nível de força em torno de $7,76 \pm 0,30$ kN. Esta curva é construída com a média dos resultados obtidos nos cinco ensaios com o adesivo chumbador.

Na figura 5, observa-se relação entre a força versus deslocamento do adesivo de cura rápida. Verifica-se que a ruptura ocorreu em torno $3,87 \pm 0,10$ kN de força aplicada.

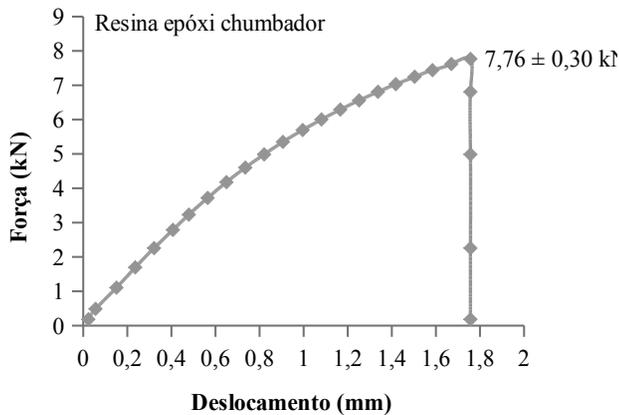


Figura 4: Gráfico do ensaio de lap-shear da resina epóxi chumbador.

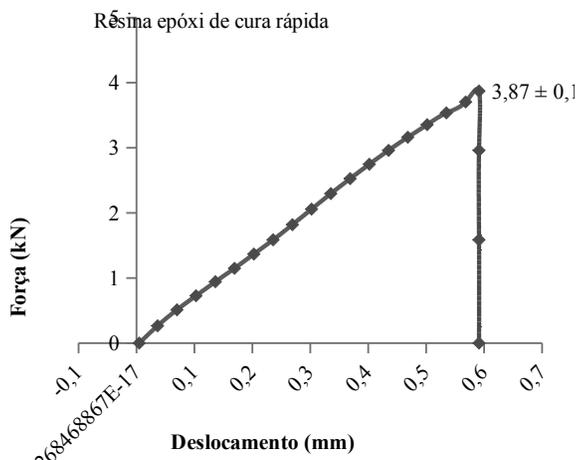


Figura 5: Gráfico do Ensaio de lap-shear da resina epóxi de cura rápida.

Finalmente, na figura 6, é apresentado o gráfico do ensaio do adesivo de cura lenta, pode-se constatar que a ruptura ocorreu em torno de $2,51 \pm 0,21$ kN, como mencionado anteriormente, este resultado é a média dos ensaios realizados em cinco corpos de prova. Observa-se também, que desvio padrão foi um pouco maior que os resultados dos demais adesivos o que pode ser devido à maior fluidez deste adesivo, além do fato deste não ser de pronta aplicação, sendo necessário o preparo do mesmo antes da aplicação, o que pode ter provocado alguma heterogeneidade nas juntas coladas.

Na figura 7, estão os gráficos dos três adesivos, podemos observar, comparativamente, que o adesivo de cura lenta apresentou a ruptura no ensaio, em um nível de carga menor que os demais adesivos, seguida do adesivo de cura rápida e depois o adesivo chumbador, este último apresentando maior resistência na adesão.

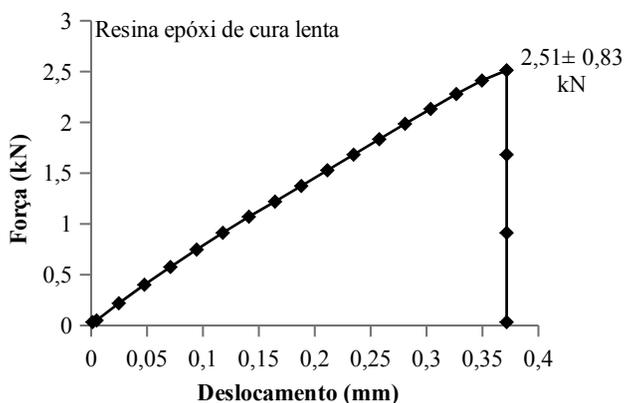


Figura 6: Gráfico do Ensaio de lap-shear da resina epóxi de cura lenta.

O adesivo chumbador teve um desempenho extremamente superior aos demais, o que já poderia ser previsto devido à sua aplicação ter uma maior exigência em termos de adesão em relação aos demais adesivos utilizados comercialmente. Interessante observar que todos apresentaram a mesma inclinação da curvatura no gráfico, ou seja, o mesmo comportamento da força em relação ao deslocamento, o que é bastante coerente já que todos os adesivos são à base de resina epóxi.

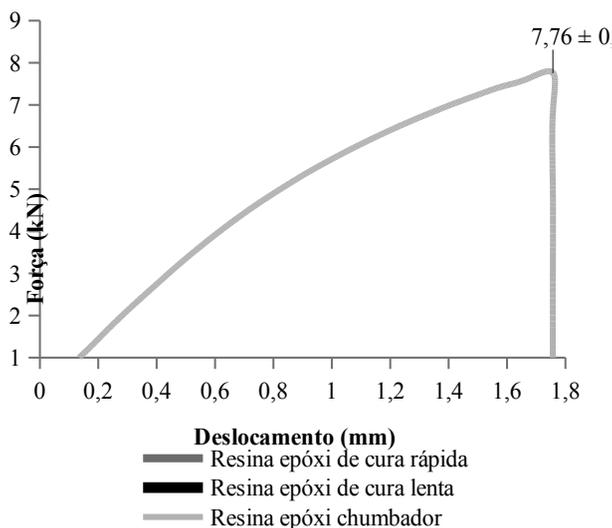


Figura 7: Comparação entre os ensaios de lap-shear com os três adesivos à base de resina epóxi.

Como observamos, nestes gráficos, o adesivo chumbador (EC) apresentou um desempenho consideravelmente superior em termos de resistência na adesão. Pode-se observar também que os três adesivos apresentam um comportamento bastante similar até aproximadamente 3000N. Além disso, em termos de adesão, verifica-se que o ER possui maior resistência que o EL.

3.2 Ensaio de Tração dos Adesivos

Os ensaios de tração do adesivo também foram realizados no laboratório de e teste de adesão do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ), em uma máquina de ensaios universal Instron 5966, com célula de carga com capacidade de 10 kN, partindo das orientações propostas pela norma ASTM 638D, os ensaios foram realizados com velocidade de tração 1,0 mm/min com 5 corpos de prova de cada tipo de resina epóxi.

A figura 8 mostra o corpo de prova fixado à garra para início do ensaio e a Figura 9 a curva tensão x deformação do adesivo chumbador (EC).



Figura 1: Ensaio de tração do adesivo (ASTM 638D, 2002).

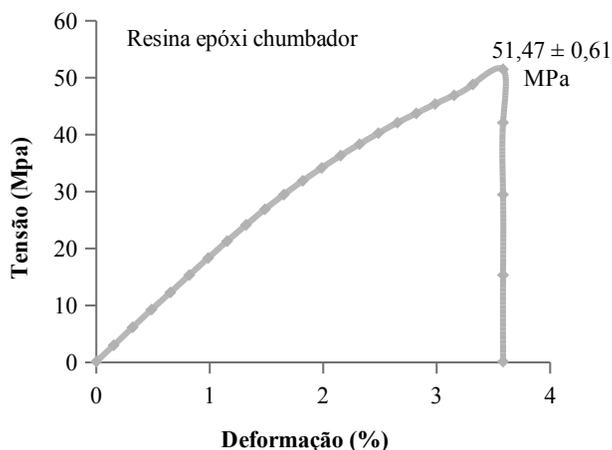


Figura 9: Gráfico tensão x deformação do ensaio de tração do adesivo epóxi chumbador.

Nota-se que ocorreu um desvio padrão muito pequeno da média dos resultados obtidos dos corpos de prova ensaiados, isto indica que possuem comportamentos semelhantes no lote a qual pertencem e indicam um bom nível de confiabilidade dos resultados. O módulo de elasticidade foi calculado utilizando com referência o intervalo de deformação entre 0,0 e 0,2%, traçando-se uma linha tangente a esta região correspondente à região elástica do material. Obteve-se para o adesivo epóxi chumbador o módulo de elasticidade igual a $1,93 \pm 0,01$ GPa. Na figura 10 observa-se o gráfico de ensaio de tração do adesivo epóxi de cura lenta, com as respectivas barras de erros. O módulo de elasticidade foi calculado utilizando com referência o intervalo de deformação entre 0,0 e 0,2%, onde se encontra uma região linear, onde foi traçada uma tangente para a obtenção da região elástica linear obtendo-se o módulo de elasticidade igual a $1,44 \pm 0,11$ GPa. Este procedimento para a obtenção do módulo de elasticidade foi utilizado no cálculo do módulo dos três adesivos.

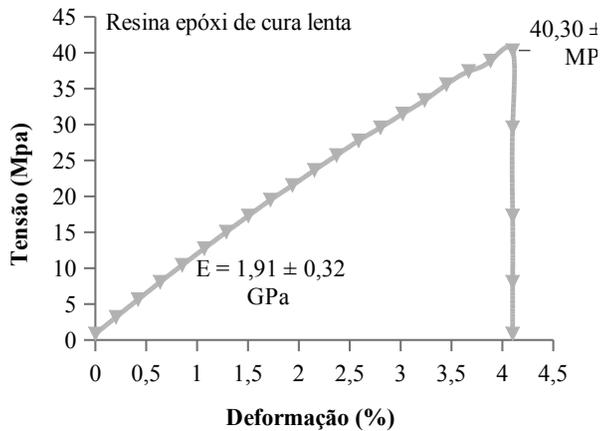


Figura 102: Gráfico do ensaio de tração do adesivo epóxi de cura lenta.

A figura 11 apresenta o gráfico obtido do ensaio de tração com o adesivo epóxi de cura rápida (ER), onde ocorreu um desvio padrão maior em relação aos outros adesivos, da média dos de prova ensaiados, o que indica um comportamento um pouco mais heterogêneo no lote a qual pertencem. Isto pode ter ocorrido devido à natureza do adesivo que tem um pot-life bem pequeno, o que dificultou o vazamento do adesivo nos moldes para o preparo dos corpos de prova.

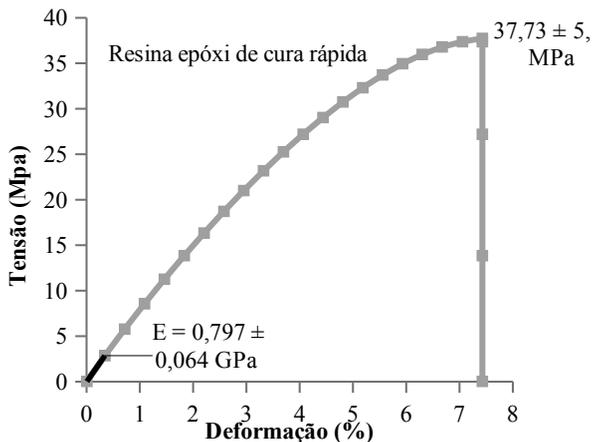


Figura 3: Gráfico do ensaio de tração do adesivo epóxi de cura rápida.

O módulo de elasticidade foi calculado utilizando com referência o intervalo de deformação entre 0,0 e 0,2%, da mesma forma que os demais traçando uma tangente na

região inicial linear do gráfico, correspondente à região elástica do material. Obteve-se para o adesivo epóxi de cura rápida o módulo de elasticidade igual a $1,10 \pm 0,08$ GPa, conforme o apresentado na figura 11.

O gráfico da figura 12 mostra uma comparação entre os resultados dos ensaios de tração dos três adesivos e a diferença no comportamento mecânico destes materiais, observa-se que a resina epóxi chumbador (EC) e a resina epóxi de cura lenta (EL) possuem maior rigidez e resistência à tração que a resina de cura rápida (ER) que por sua vez demonstra possuir maior ductilidade.

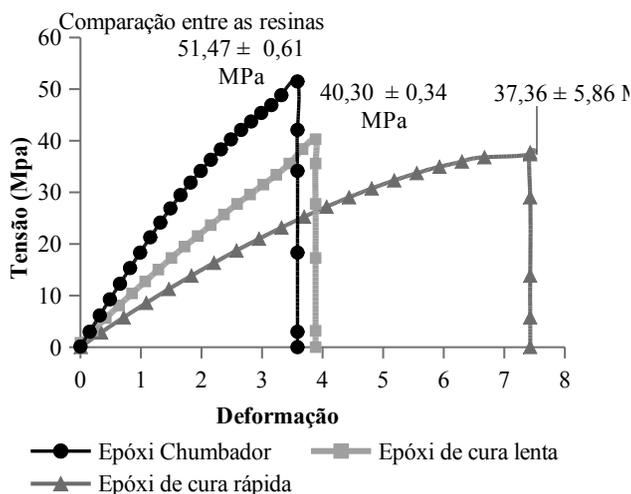


Figura12: Comparação entre as resinas epóxi (ensaio de tração).

A tabela 2 mostra os resultados nos ensaios de tração destes três adesivos. O Módulo de elasticidade, o Limite de resistência e o Alongamento.

Adesivos	Módulo de elasticidade (GPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento (%)
EC	$1,93 \pm 0,01$	$51,47 \pm 0,61$	$3,58 \pm 0,13$
EL	$1,44 \pm 0,11$	$40,30 \pm 0,34$	$4,10 \pm 0,15$
ER	$1,10 \pm 0,08$	$37,73 \pm 5,86$	$7,42 \pm 0,72$

Tabela 2: Parâmetros obtidos nos ensaios de tração.

Já na tabela 3 pode-se observar um resumo geral com os resultados obtidos nos ensaios realizados neste trabalho, teste de adesão ("lap-shear") e ensaio de tração. Onde podemos fazer uma análise final de todos os resultados obtidos nos testes realizados

nestes três adesivos e comparar o comportamento em dois tipos diferentes de solitação a que os materiais foram submetidos. Assim facilitando chegar às principais conclusões.

Testes	Adesivo chumbador	Adesivo de cura lenta	Adesivo de cura rápida
Teste de adesão Limite de resistência MPa	7,76 ± 0,30	2,51 ± 0,41	3,87 ± 0,10
Ensaio de tração Módulo de elasticidade GPa	1,93 ± 0,01	1,44 ± 0,11	1,10 ± 0,08
Ensaio de tração Limite de resistência MPa	51,47 ± 0,61	40,30 ± 0,34	37,73 ± 5,86
Ensaio de tração Alongamento %	3,58 ± 0,13	4,10 ± 0,15	7,42 ± 0,72

Tabela 3: Resumo com os resultados obtidos nos ensaios.

4 | CONCLUSÕES

A metodologia utilizada neste estudo possibilitou fazer uma comparação entre o comportamento de três adesivos à base de resina epoxilica, em relação à sua resistência na adesão e resistência à tração. Pode-se concluir que o EC (adesivo chumbador), que possui em sua composição carga cerâmica, apresentou melhor desempenho, em relação aos outros dois adesivos, em termos de resistência na adesão, em termos de limite de resistência e módulo de elasticidade, do adesivo propriamente dito, o resultado também foi superior. Interessante observar que apesar do adesivo EC possuir maior resistência na adesão no teste “lap-shear”, os três adesivos apresentaram o mesmo comportamento até aproximadamente a carga 3,0 kN. Sendo que ER demonstrou possuir maior resistência na adesão que o EL, chegando ao limite de resistência de aproximadamente 3,9 kN. Apesar do ER apresentar também maior ductilidade e menor limite de resistência no ensaio de tração do adesivo propriamente dito. O que nos permite constatar que, o fato do adesivo possuir melhores propriedades mecânicas na tração, não significa que terá melhores propriedades de adesão, pois esta propriedade é influenciada, principalmente, por fatores relacionados à interface adesivo/substrato, além de outros fatores influentes ligados à capacidade de adesão.

AGRADECIMENTOS

Os autores desse trabalho agradecem aos professores da COPPE/UFRJ Lavinia Borges e Daniel Castello, aos estudantes de Pós-graduação Luana Orlandini e William Hernandez LAVI/COPPE/UFRJ e em especial ao professor Silvio Romero de Barros – CEFET/RJ, pela cooperação.

REFERÊNCIAS

Altidis, J.D., Lima, S.J.G., Domes, R.M., Sampaio, E.M., Torres, S.M., Barros, S. D. (2012). "Adhesion Test Using Epoxy Quasicrystal Composites"- Journal of Adhesion Science and Technology 26 1443-1451.

Astm. 638 D, 2002. American Society For Testing And Material Standards. Standard Test Method For Tensile Properties Of Plastics. Eua: Astm,.

Astm. Standard 1002 D, "Standard Test Method For Apparent Shear Strength Of Single-Lap-Joints Adhesively Bonded Metal Specimens By Tension Load (Metal-To-Metal)". Astm, 2010.

Banea, M. D. ; Da Silva, Lfm ; Carbas, R. J. C.; De Barros, S. 2016. "Debonding On Command of multi-material adhesive joints". The Journal of Adhesion, v. 13, p. 1,

Da Silva, L.F.M; Carbas R.J.C.; Critchlowb, G.W.; Figueiredo, M.A.V.; Brown, K, (2009). "Effect of material, geometry, surface treatment and environment on the shear strength of single lap joints", International Journal of Adhesion & Adhesives 29 pp 621-632

De Barros, S.; Freitas, S. T. ; Banea, M. D. ; Budhe, S. ; "Arouche, M. M. ; Santos, B. L. 2016. Adhesion Quality Of Steel-Cfrp Interface Bonding". In: 3rd Brazilian Conference On Composite Materials (Bccm-3), , Gramado. Brasil.

De Souza, J. P. B. 2012 "Análise Térmica De Polímero Dgeba e Sua Relação Na Resistência De Juntas Coladas", Dissertação De Mestrado: Uff. RJ, Brasil.

Icahr-Aman, R.; Sunar, M. ; YILBAS, B., (2007). "Influence of adhesive thickness and filler content on the mechanical performance of aluminum single-lap joints bonded with aluminum powder filled epoxy adhesive" Journal of Material Processing Technology

Quaresimim M, Ricotta M. 2006. "Fatigue Behaviour And Damage Evolution of single lap bonded joints in composite material". Compos Sci Technol,

Sampaio, E.M.; Garcia, F. G.; Limaverde, A. M; Silva, A.H.M.F.T.; Perrut, V.A.; 2006 "Aderência De Juntas De Cisalhamento Coladas Com Adesivos Epoxídicos De Baixa E Alta Viscosidade". Cbecimat. Brasil.

Trindade, M. P. ; Silva, A. N. ; De Barros, Silvio ; Veloso, A. C. R. ; Altidis, J. D. 2015. "Determination Of Shear Strength Of Single-Lap Joints For Different Thicknesses Of The Bonded Layer". In: Xiv B-Mrs Meeting, 2015,. Xiv Encontro Da Sbpmat. V. 1 Rio De Janeiro, Brasil.

A MINERAÇÃO E O USO DOS MINERAIS EM ELEMENTOS DO COTIDIANO: AS CASAS

Data de aceite: 01/06/2022

Rafaela Baldí Fernandes

Ian Henrique Pires

RESUMO: As casas, no seu sentido mais comum, são um conjunto de fundação, paredes, cômodos e teto, organizados com a finalidade de constituir um espaço de habitação para proteger de intempéries e servir como refúgio. Para as casas, os minerais, geralmente, são utilizados como matérias-primas em diversas etapas da construção civil, sendo que mais de 30 elementos estão presentes em materiais que vão, desde tijolos, até esquadrias, pias, cerâmicas e vidros. O uso pode ser na forma de materiais rochosos como blocos ou placas, quando são conhecidos como rochas ornamentais, ou do tipo granular, quando são denominados agregados, à exemplo do ferro e do alumínio.

PALAVRAS-CHAVE: Mineração, casas, agregados.

ABSTRACT: Houses, in their most common sense, are a set of foundations, walls, rooms and roof, organized with the purpose of constituting a living space to protect from the weather and serve as a refuge. For houses, minerals are generally used as raw materials in various stages of civil construction, with more than 30 elements present in materials ranging from bricks to frames, sinks, ceramics and glass. The use can be in the form of rocky materials such as blocks or plates, when they are known as ornamental rocks, or of the

granular type, when they are called aggregates, like iron and aluminum.

KEYWORDS: Mining, houses, aggregates.

As casas, no seu sentido mais comum, são um conjunto de fundação, paredes, cômodos e teto, organizados com a finalidade de constituir um espaço de habitação para proteger de intempéries e servir como refúgio. Apesar do caráter artificial em relação às construções naturais, originalmente, o homem utilizou formações naturais como cavernas para demandas de residência, apesar de ter um caráter mais de abrigo do que lar. O termo lar, possui uma conotação mais afetiva e pessoal, quando é referido ao lugar onde o indivíduo tem privacidade e onde grande parte da sua vida pessoal acontece.

Nesse sentido, tem-se que diversos lugares são utilizados como abrigo e moradia pela espécie humana desde a Pré-história, como observado na Figura 1 e, mesmo na época das cavernas e grutas, o uso dos minerais e da própria mineração já era presente, obviamente, sem as nuances refinadas que surgiram a partir do século XX. A análise destas moradias também é uma forma de compreender e estudar a nossa sociedade. A evolução das construções está atrelada às modificações pelas quais a sociedade passa, desenvolvendo habitações que estabeleçam relação com suas necessidades, desejos, número de habitantes e

tecnologia disponível, por exemplo.



Figura 1 - Moradia pré-histórica.

Fonte: B9 (site).

Em meados do século 20, durante a terceira Revolução Industrial, pós Segunda Guerra Mundial, as moradias foram se tornando mais seguras, além das construções serem mais rápidas em função dos novos materiais disponíveis e dos avanços tecnológicos da época. Anteriormente, as casas eram construídas com materiais frágeis, basicamente em sua forma natural, sendo utilizada a criatividade e técnicas manuais para desenvolver melhores abrigos. Porém, o uso de minerais sempre esteve presente nas construções, tais como areias, blocos de rocha, ferro, sendo utilizados de diferentes formas, na antiguidade e, se preservando até os dias atuais.

Para as casas, os minerais, geralmente, são utilizados como matérias-primas em diversas etapas da construção civil, sendo que mais de 30 elementos estão presentes em materiais que vão, desde tijolos, até esquadrias, pias, cerâmicas e vidros. O uso pode ser na forma de materiais rochosos como blocos ou placas, quando são conhecidos como rochas ornamentais, ou do tipo granular, quando são denominados agregados, à exemplo do ferro e do alumínio.

Os agregados são o tipo de material mais usado para construção civil sendo, basicamente, materiais granulares, sem forma e volume definidos. De acordo com suas dimensões e propriedades podem ser classificados entre pedra britada, cascalho, areias naturais ou obtidas por moagem de rocha, argilas, dentre outros. Os agregados podem ser ainda classificados entre naturais, quando se encontram na natureza de forma particulada, ou artificiais, quando são produzidos por meio de processos industriais ou químicos, como a britagem.

AREIA E BRITA

Segundo dados da ANEPAC (2017), o mercado brasileiro de areia e brita é atendido por uma ampla e diversificada gama de produtores, o que envolve cerca de 3.100 empresas, sendo cerca de 600 na produção de brita e 2.500 de extração de areia, gerando mais de 75.000 empregos diretos e 250.000 indiretos. Segundo essa mesma fonte, a produção no ano de 2015 foi de, aproximadamente, 519 milhões de toneladas, com faturamento estimado de R\$ 15 bilhões.

As britas são obtidas de materiais rochosos variados, consolidados ou granulares, fragmentados naturalmente ou por processo industrial (Figura 2). Na classe das rochas sedimentares, destaca-se o uso dos arenitos e siltitos. Para as metamórficas, tem-se os quartzitos, calcários e gnaisses e, na classe das as ígneas, o granito, sienitos, basaltos e diabásios.



Figura 2 - Britas e a variação de granulometria.

As areias e o cascalho são materiais largamente utilizadas para pavimentação, confecção de argamassas, concretos, revestimento e filtros para tratamento de água, além de uso como material de drenagem, insumo para indústria de vidros e afins. Na Tabela 1 tem-se o consumo médio de agregados por tipologia de alguns tipos de obra.

Tipo de obra	Consumo de agregados (toneladas)
1 km de estrada pavimentada	9.800
1 km de pavimentação urbana	2.000
1 casa popular de 50 m2	68
1.000 m2 de um edifício	1.360
1 km de linha de metrô	50.000

Tabela 1 - Quantidade de agregados (areia e brita) necessários para obras (ANEPAC 2017).

O termo areia industrial é definido para o material de granulometria variada, composto, essencialmente, de sílica, e que passou por um processo de beneficiamento. De

um modo geral, qualquer corpo arenoso pode ser transformado em areia industrial, cujas características estarão interligadas ao propósito de uso e a relação de custo-benefício pós beneficiamento. Em linhas gerais, o beneficiamento visa retirar impurezas e frações sem utilização econômica, além de classificar as areias em várias faixas granulométricas adequadas às diversas aplicações industriais. O principal material a ser separado corresponde à fração silto-argilosa, indesejável por representar uma fonte de contaminação de alumínio, ferro e álcalis na fabricação de vidros especiais e de produtos químicos, ou um material indesejável na produção de moldes de fundição. Geralmente, essa fração corresponde a 20% do minério, sendo descartada em lagoas e barragens.

A areia é um elemento indispensável na vida moderna, sendo o material natural mais empregado no mundo para construções, embora também seja o menos monitorado. Os relatórios de consumo de areia geralmente, se baseiam nos dados produtivos de cimento, considerando que um determinado percentual de areia é utilizado para fabricação de concreto. Em um relatório divulgado em 2019, a ONU alertou que cerca de 40 a 50 bilhões de toneladas de areia são extraídas por ano (ONU, 2019). Quando escava-se camadas de areia, as margens dos rios se tornam menos estáveis, gera-se poluição e a acidez mata os peixes, reduzindo a quantidade de água disponível para a população, dentre outros impactos. Além disso, as reservas não são eternas e, com o mundo a caminho dos 10 bilhões de habitantes, torna-se uma grande questão.

Falar de escassez de areia pode parecer um contrassenso, haja visto que 1/3 da superfície terrestre é classificada como deserto, em grande parte, arenoso. A Arábia Saudita importa areia de lugares como Canadá ou Austrália, sendo que o arranha-céu Burj Khalifa, de 830 metros de altura, foi construído nos Emirados Árabes Unidos usando areia do outro lado do mundo. As areias do deserto tem pouco uso, uma vez que os ventos nas dunas torna sua superfície esférica e reduzem o ângulo de atrito, necessário para um bom uso como agregado.

CALCÁRIO E DOLOMITO

O calcário e dolomito, a depender da concentração em que ocorrem e das impurezas presentes, podem ter propriedades físico-químicas diferenciadas. Por exemplo, a mudança na cor nos calcários podem produzir materiais brancos, rosados, cinzas, marrons ou pretos (Figura 3). A alteração também pode ocorrer em relação a densidade, resistência mecânica (capacidade de se fragmentarem frente a impactos) e durabilidade (resistência frente a processos naturais de desgaste quando expostos na natureza), dentre outros.



Figura 3 - Jazida de calcário dolomítico.

Fonte: G1, 2018.

Quando submetidos a altas pressões e temperaturas, as rochas carbonáticas sofrem metamorfismo e transformam-se em mármore, uma rocha comumente empregada na construção civil como placas de revestimento (rocha ornamental).

O calcário é o constituinte principal na fabricação de cal e cimento, sendo ambos aglomerantes fundamentais utilizados na construção civil. Na forma britada, o calcário e dolomito podem ser utilizados com agregado miúdo para a confecção de concreto e blocos de concreto, sendo que na forma de agregado graúdo, são utilizados na execução de fundações, enrocamento e muros de contenção do tipo gabião, por exemplo (Figura 4).



Figura 4 – Amostras de diferentes calcários.

Fonte: Embrapa 2014.

ARGILA

A argila é um agregado fino, natural, abundante e que pode ser moldado facilmente na presença de água, secando e endurecendo na presença de calor. Possui textura terrosa (Figura 5) sendo, basicamente, constituída por argilominerais. Pode apresentar pequenas quantidades de outros minerais, tais como quartzo, micas e óxidos de ferro, bem como matéria orgânica.



Figura 5 - Variações da argila.

Por se tratar de um material economicamente relevante, no sentido do volume produzido e do valor de produção, as argilas são largamente empregadas na fabricação de materiais cerâmicos, como telhas, pisos e ladrilhos (Figura 6).

A composição de tijolos e telhas, de um modo geral, considera um percentual de, aproximadamente, 30% de caulinita, um argilomineral composto por uma lâmina de sílica e uma lâmina de gipsita ligadas por pontes de hidrogênio. A ligação é considerada estável e na presença de água a argila não sofre retração ou expansão.

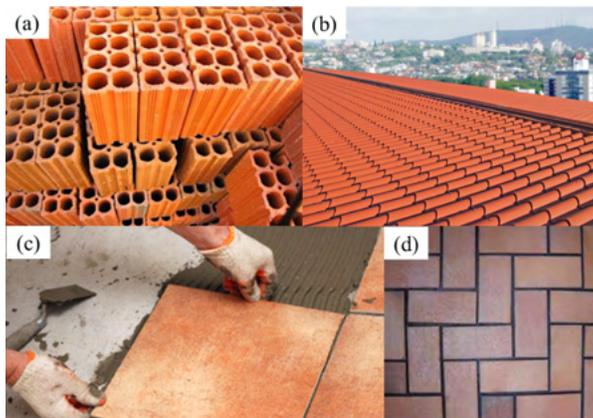


Figura 6 - Aplicações da argila na construção civil: (a) tijolos, (b) telhas; (c) pisos e (d) ladrilhos.

ALUMÍNIO

O alumínio é o terceiro elemento mais encontrado na crosta terrestre e o elemento metálico mais abundante (BNDES, 2011). Todavia, a sua empregabilidade não está associada somente a disponibilidade do elemento, mas a características como a alta condutividade elétrica, baixo ponto de fusão, leveza e alta resistência à corrosão. Tais características, conferem ao metal inúmeras aplicações, dentre as quais cita-se o uso em esquadrias, tintas, tijolos refratários, produção de cimento, ligas e componentes metálicos.

O alumínio é extraído, em maior parte, da bauxita, um solo argiloso predominante em regiões tropicais ou subtropicais. O resultado do beneficiamento da bauxita é o óxido de alumínio (alumina), base para a produção do alumínio. O diagrama da Figura 7 apresenta em síntese do processo de beneficiamento do alumínio.



Figura 7 - Balanço de massa do processo de produção de alumínio primário.

As propriedades do alumínio permitem uma diversidade da aplicação dentro do setor da construção civil. É relevante citar que, sua combinação com outros materiais, permite a substituição do aço em alguns usos, como no caso das esquadrias da Figura 8. As principais propriedades e vantagens do alumínio, aplicáveis ao ramo de engenharia civil e arquitetura, são a maior durabilidade, fácil manutenção e conservação, impermeabilidade e facilidade de moldagem.



Figura 8 - Aplicação do alumínio em esquadrias.

FERRO

A extração e beneficiamento do minério de ferro é imprescindível para a fabricação de aço, que ocorre em usinas siderúrgicas, formando ligas de ferro e carbono. As propriedades específicas de plasticidade, dureza, resiliência e ductibilidade, tornam o ferro um dos elementos mais utilizados no cotidiano, com aplicabilidade na indústria automobilística, de tecnologia, da construção civil, dentre outras.

As propriedades do aço variam muito em função da estrutura cristalina do mineral utilizado, bem como em relação a composição química, tamanho dos grãos, uniformidade e tratamento térmico. De uma forma geral, o aço é um material com características de flexibilidade e adaptabilidade, o que lhe confere o título de metal mais utilizado no mundo. Na construção de uma casa, o aço faz presente nos vergalhões, barras, chapas e perfis para fins estruturais, pregos, fios elétricos e encanamento, por exemplo. Também podem ter uso estético em revestimento de fachadas e materiais de acabamento (Figura 9).



Figura 9 - Aplicação do aço na construção civil: (a) armadura, (b) fachadas e (c) elementos estruturais.

REFERÊNCIAS

ANEPAC, 2017 (site). História do agregado— Disponível em <<http://www.anepac.org.br/itemlist/category/16-historia-do-agregado>> Acessado em 12 de agosto de 2020

B9 (site). Uma história das habitações humanas das cavernas até hoje – Disponível em: <<https://www.b9.com.br/58389/uma-historia-das-habitacoes-humanas-das-cavernas-ate-hoje/>>. Acessado em 12 de agosto de 2020

BNDES, 2011. A indústria do alumínio: estrutura e tendências. – Disponível em <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2499/3/A%20BS%2033%20A%20ind%c3%baustria%20do%20alum%c3%adnio_estrutura%20e%20tend%c3%aancias_P.pdf> Acessado em 15 de abril de 2022

EMBRAPA, 2014. Variabilidade da Granulometria e Composição Química de Calcários Brasileiros. Comunicado Técnico 517, dezembro de 2014. Foto por Everton Krabbe

G1, 2018 (site). Brasil é o maior exportador de calcário para o Paraguai. – Disponível em: <<https://g1.globo.com/pr/parana/especial-publicitario/calpar/produtividade-sem-fronteiras/noticia/brasil-e-o-maior-exportador-de-calcario-para-o-paraguai.ghtml>>. Acessado em 29 de abril de 2022

ONU, 2019. Notícia: <https://news.un.org/pt/story/2019/05/1671251>

A MINERAÇÃO E O USO DOS MINERAIS EM ELEMENTOS DO COTIDIANO: COSMÉTICOS

Data de aceite: 01/06/2022

Rafaela Baldí Fernandes

Caroline das Dôres Zeferino

RESUMO: A mineração se faz presente no nosso cotidiano com o fornecimento de insumos para diversos produtos e atividades comerciais e, no setor da beleza, não seria diferente. Embora seja um setor essencial para a sociedade, é o terceiro setor mais tributado do país, sendo que a alta carga tributária demanda enormes esforços tecnológicos e comerciais das empresas em absorver os constantes aumentos de custos para evitar uma retração nas vendas.

PALAVRAS-CHAVE: Mineração, cosméticos, minerais.

ABSTRACT: Mining is present in our daily lives with the supply of inputs for various products and commercial activities and, in the beauty sector, it would be no different. Although it is an essential sector for society, it is the third most taxed sector in the country, and the high tax burden demands enormous technological and commercial efforts from companies to absorb the constant increases in costs to avoid a retraction in sales.

KEYWORDS: Mining, cosmetics, minerals.

A mineração se faz presente no nosso cotidiano com o fornecimento de insumos para diversos produtos e atividades comerciais e, no setor da beleza, não seria diferente. O setor de

higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (HPPC) apresentou um crescimento de 22% no primeiro quadrimestre de 2021, quando comparado com o mesmo período do ano anterior, segundo a ABIHPEC (2021). Em marco de 2022, atingiu US\$ 130,6 em vendas, registrando um aumento de 3,3% na comparação com o mesmo período de 2021 (US\$ 126,4 milhões). Embora seja um setor essencial para a sociedade, é o terceiro setor mais tributado do país, sendo que a alta carga tributária demanda enormes esforços tecnológicos e comerciais das empresas em absorver os constantes aumentos de custos para evitar uma retração nas vendas.

Em linhas gerais, os cosméticos são classificados em dois grupos, sendo produtos de grau 1 e produtos de grau 2, com base em critérios de probabilidade de ocorrência de defeitos vinculados ao uso inadequado do produto, formulação, finalidade de uso, áreas do corpo a que se destinam e cuidados a serem observados durante a utilização. Os produtos grau 1 são aqueles cujas propriedades básicas ou elementares não são, necessariamente, comprovadas, sendo isentos de emitir informações detalhadas. Nessa categoria estão os cremes, loções, desodorantes, shampoos, sabonetes, base, dentre outros. Já os produtos grau 2, possuem indicações específicas e exigem comprovação da segurança e eficácia. Nessa categoria, tem-se os produtos infantis, produtos para pele acneica, antirrugas e

protetores solares, por exemplo.

Os cosméticos, com alguns exemplos na Figura 1, também conhecidos como produtos de beleza, têm como objetivo englobar uma gama de produtos, sendo preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, dentre outros. O objetivo prioritário pode ser de limpar, perfumar, alterar a aparência, corrigir odores corporais, proteger ou manter em bom estado, de acordo com a Resolução da Diretoria Colegiada nº 211, da Anvisa (ANVISA, 2005).



Figura 1 – Alguns produtos cosméticos.

Fonte: BrasilMinas.

Os produtos para beleza, segundo registros arqueológicos, são utilizados desde 4000 anos antes de Cristo, sendo que os primeiros a fazerem uso foram os egípcios. Em seguida, há registros na sociedade israelitas e outros povos do antigo Oriente Médio, seguidos pelos gregos e romanos, que foram descobrindo novos ingredientes e usos dos cosméticos para a época. O avanço da ciência, indústria e tecnologia permitiu que os produtos fossem modernizados e produzidos em maior escala. A sofisticação da indústria cosmética foi ganhando espaço nas sociedades e mercado, adquirindo maior importância industrial, principalmente, na economia.

A valorização dos cuidados com a pele ou “*skincare*”, é um assunto de grande importância, que vai além da estética, sendo que uma pele bonita, geralmente, é reflexo de saúde. Na Figura 2 tem-se alguns destes produtos (Figura 2) que, geralmente, possuem componentes minerais e naturais em suas fórmulas. O termo em inglês está associado aos cuidados com a pele e diz respeito à rotina diária que se deve ter para manter uma pele saudável, hidratada, suave, luminosa e jovial. Em termos gerais, consideram produtos relacionados a limpeza, esfoliação, hidratação e proteção da pele.



Figura 2 – Skincare e uso cosmético.

Na composição destes produtos, tanto de beleza quanto higiene, existem diferentes minerais como, por exemplo, o carbonato de cálcio e a vermiculita, que dá brilho ao batom. Os minerais podem ser usados tanto como aditivos para coloração, quanto como ingredientes base na composição dos produtos, principalmente, para melhorar o uso e aplicabilidade dos mesmos. Alguns minerais possuem propriedades terapêuticas e auxiliam na absorção de toxinas, regulação do PH, cobertura, absorção de UV, redução da oleosidade, elevação do grau de alvura, dentre outras propriedades.

Apesar de possuímos, aproximadamente, cerca de 4500 minerais conhecidos no mundo, apenas 0,66% são utilizados nos produtos cosméticos e de higiene, uma vez que o valor agregado para o uso farmacêutico é alto em virtude das especificações químicas, físicas e toxicológicas, bem rigorosas. O mesmo não ocorre em outras destinações para o mesmo tipo de matéria prima. Em tratamentos de realizados, como o fracionamento granulométrico e retirada de impurezas, por exemplo, as propriedades físico-químicas podem alcançar uma melhoria significativa, tornando os minerais mais adequados para a utilização neste fim.

PRINCIPAIS MINERAIS UTILIZADOS EM COSMÉTICOS

Os minerais, quando acrescentados às misturas químicas para a produção dos cosméticos, propiciam um melhor uso e aplicação desses produtos, ampliando a qualidade produtiva e aquelas relacionadas a obtenção do produto final. A seguir, serão apresentados alguns dos principais minerais utilizados e suas propriedades sendo que, na Tabela 1, tem-se um comparativo de diferentes formas de aplicação.

Argilominerais: são os filossilicatos, ou quaisquer outros minerais que, quando hidratados, apresentam propriedade plástica. Na produção de cosméticos, são responsáveis por aumentar a opacidade dos cosméticos, controlar a viscosidade e ajudar a fixação na

pele, além de promover a homogeneização de misturas que tem substâncias imiscíveis, retendo a umidade e mantendo os cosméticos cremosos. Dentre os principais tipos, tem-se as argilas e o caulim.

As argila (Figura 3) podem ser divididas em dois grupos, argilas primarias e as argilas secundarias, de acordo com as condições como são encontradas na natureza. Esta divisão é, geralmente, associada a ocorrência de outros materiais/minerais, tais como matéria orgânica, sais solúveis, quartzo, feldspato, carbonato e silicatos. A argila é bastante presente no setor de cosméticos, principalmente na formulação de máscaras faciais, sendo componente ideal na preparação de cremes, saches e pós aromatizados.



Figura 3 – Algumas colorações típicas de argilas.

O caulim (Figura 4) é um silicato de alumínio hidratado, cujo principal mineral constituinte é a caulinita, com coloração, geralmente, branca, bege, creme e rosada. O caulim é usado na fabricação de loções, pós cosméticos, batons, sombras e sabonetes, por exemplo. O uso desse aditivo mineral em produtos cosméticos garante, dentre outros benefícios, hidratação e maciez, além de apresentar funções nutritivas e antienvhecimento.

Calcita: é um mineral com composição química CaCO_3 , com clivagem perfeita e romboédrica, o que permite sua cristalização em uma grande variedade de formas (Figura 5). Geralmente é branca ou incolor, mas pode apresentar várias outras cores. Na indústria de cosméticos é muito utilizada na fabricação de sabões, sabonetes, cremes e outros, principalmente pela propriedade em apresentar elevado grau de alvura, além de baixíssimo custo.



Figura 4 – Mineral caulim.

Fonte: Minas JR.



Figura 5 – Mineral calcita.

Fonte: UNESP, 2021.

Dolomita: possui aplicação semelhante à da calcita, diferindo-se por permitir um produto com maior teor de magnésio na composição, sendo melhor para a pele com relação a reposição e absorção de nutrientes, além de ser indicada para a saúde bucal e para o cabelo. É utilizada como matéria-prima para fabricação de diversos produtos suplementares de cálcio e magnésio, como shampoos, cremes, máscaras, dentifrícios, dentre outros (Figura 6). Além do uso no setor de cosméticos, a dolomita também pode ser utilizada em tratamentos para artrite, reumatismo, dores de cabeça e garganta, gastrite e náusea.

Dióxido de titânio: além dos seus diferentes usos industriais, pode ser utilizado para conferir um efeito mais brilhante, branco ou opaco às maquiagens, intensificando ou não a cor, a depender da quantidade utilizada (Figura 7). Também pode ser encontrado em corretivos, bases e bloqueadores solares, devido ao seu elevado potencial de absorver, refletir e espalhar os raios solares. Na Europa, o dióxido de titânio não é mais utilizado, por questões de contaminação no organismo humano, tendo sido substituído pelo carbonato de cálcio.

Mica: correspondem à um grupo de silicatos e são bastantes utilizadas para dar brilho e um aspecto de pérola, em sombras para olhos, batons e esmaltes (Figura 8). Além disso, são bem resistentes à radiação UV, calor, clima e à ação de produtos químicos, auxiliando na aderência dos produtos à pele.

Óxido de zinco: tem sido amplamente utilizado para auxiliar no espalhamento de cremes, sendo um excelente ingrediente para umectação da pele seca e com rachaduras (Figura 9).



Figura 6 – Mineral dolomita.
Fonte: MMGerdau, 2022.



Figura 7 - Dióxido de titânio.



Figura 8 – Mineral mica.
Fonte: Minas Jr, 2021.



Figura 9 - Óxido de zinco.

Óxido de Ferro: sendo a hematita um destes minerais, são responsáveis por dar diferentes colorações às maquiagens, capazes de proporcionar tons avermelhados, amarelados, amarronzados e rosados, por exemplo (Figura 10).

Talco: é um mineral secundário, ou seja, que se forma a partir de transformações mineralógicas, sendo utilizado em protetores dermatológicos, cremes, maquiagens, pós absorventes e perfumados para bebês (Figura 11). Sua principal propriedade é a de garantir uma boa fixação dos produtos na pele, permitindo a camuflagem de manchas, redução de oleosidade e boa proteção contra a radiação solar.



Figura 10 - Óxido de ferro.
Fonte: UNESP, 2021.



Figura 11- Talco.
Fonte: Geociências USP 2022.

Classificação	Função	Exemplos de produtos	Aplicação
Corantes e pigmentos	Agentes de perolização	Mica, estearatos, quartzo micronizado	Xampus, condicionadores, sabonetes líquidos, loções cremosas, maquiagens, esmaltes
	Coloração	Dióxido de titânio e óxido de zinco (branco), negro de fumo (preto), índigo (azul), clorofila (verde), carmim (vermelho), euxantina (amarelo) e açafraão (laranja)	Todos os cosméticos que necessitem de cor
Essências	Aroma	Óleos essenciais extraídos de diversas flores, frutos, folhas e cascas de árvores e arbustos, musk, vários álcoois (como o benzílico), terpenos, cetonas, acetatos e aldeídos.	Perfumes e todas as aplicações que requeiram odor
Excipientes	Abrasivos e cargas minerais	Caulim, sílica, sais de alumínio, dióxido de titânio	Pastas de dentes, loções e cremes para <i>peeling</i> facial
	Antiespumantes e repelentes de água	Óleos de silicone	Protetores solares
	Antioxidantes	BHT, BHA, betacarotenos, propilgalatos, sulfitos	Cremes antienvhecimento, protetores solares corporais e labiais, xampus de uso diário e de proteção da cor, tinturas para cabelos, condicionadores
	Bases oleosas	Óleo de soja, óleo de mamona, óleo de canela, óleo de algodão, óleo de oliva, óleo de gergelim, óleo mineral	Esmaltes, batons líquidos, emulsões óleo/água (cremes e loções), óleos de massagem corporal, óleos de hidratação pós-banho
	Bases solventes e propelentes	Butano, isopropano, etanol, dimetiléter, acetato de etila, acetato de butila, acetona	Esmaltes e seus removedores, sprays para cabelo, desodorantes em aerosol, perfumes
	Controle de fluidez	Sílica, talco, dióxido de titânio	Sombras, pós compactos, sais de banho, talcos perfumados
	Controle de pH	Borato de sódio, carbonato de sódio, ácido cítrico, ácido ascórbico, ácido láctico	Vários cosméticos de base aquosa
	Emolientes	Ureia, miristatos orgânicos, glicerina, lactose, sorbitol, imidazol, ácido láctico, vaselina, lanolina, jojoba, aloe vera (babosa), ceras (coco, carnaúba, abelha)	Batons sólidos e líquidos, protetores labiais, sombras em creme, rímel, lápis para olhos, delineadores, sabonetes, loções hidratantes, cremes para pés e mãos, banhos de creme para cabelos
	Emulsificantes, tensoativos e surfactantes	Álcool cetílico, álcool cetearílico, ácido oleico, oleatos, polisorbatos, dodecilsulfato de sódio, laurilsulfato de sódio, cloreto de cetilpiridínio, cloreto de benzalcônio, alquilfenóis, sorbitan e lecitina de soja	Tintas para cabelo, condicionadores, cremes e loções faciais, loções pós-barba, protetores solares, xampus, sabonetes líquidos
	Espessantes e controladores de viscosidade e de densidade	Laca, breu, goma arábica, celulose microcristalina, amido, gluten, glicerina, lanolina, polietilenoglicóis, polivinilpirrolidona, ácido poliacrílico, propilenoglicol, cloreto de sódio	Batons, xampus, condicionadores, sabonetes líquidos, loções de limpeza à base de água

	Estabilizantes de espuma	Di e monoetanolaminas	Xampús, sabonetes líquidos, tinturas para cabelos
	Sequestrantes de íons	EDTA, metionina, ácidos orgânicos (fosfônico, cítrico, tartárico, ascórbico, oxálico e succínico)	Xampús, condicionadores, sabonetes líquidos, tinturas para cabelos, loções pós-bronzeamento
Princípios ativos	Agentes bloqueadores de UV	Benzofenonas, hidroquinonas, tocoferóis, melaninas, óxido de titânio, óxido de zinco, vitamina A (retinol)	Cremes antienvhecimento, protetores solares corporais e labiais, shampoos de uso diário e de proteção da cor, tinturas para cabelos e condicionadores
	Antiacne	Peróxido de benzoíla, ácido naftoico, enxofre, taninos	Loções e cremes
	Anticaspa	Sulfetos de selênio	Xampús
	Antitranspirantes	Sais de alumínio e zircônio	Desodorantes líquidos, em barra ou em pó para os pés e axilas
	Preservantes e biocidas	Benzoato de sódio, sorbato de potássio, cloreto de benzalcônio, ácido benzoico, cloroacetamida, parabenos, fenóis, sais quaternários de amônio, timerosal	Desodorantes antitranspirantes, cosméticos de uso hospitalar (sabonetes líquidos, géis de desinfecção), loções antiacne e todos os cosméticos de base aquosa (ex.: loções de limpeza, hidratantes, enxaguatórios bucais etc.)

Tabela 1 – Os minerais e suas aplicações cosméticas.

Fonte: Adaptado de Fisiosale.

REFERÊNCIAS

ANVISA (2005) – Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 211, de 14 de julho de 2005. Disponível em <https://bvsmis.saude.gov.br/bvsmis/saudelegis/anvisa/2005/rdc0211_14_07_2005.html> Acessado em 27 de abril de 2022

ABIHPEC (2021) – Associação Brasileira das Indústrias de Higiene Pessoal Perfumaria e Cosméticos. Disponível em <<https://abihpec.org.br>>. Acessado em 26 de abril de 2021

BrasilMinas – Disponível em: <<https://brasilminas.net/conhecendo-um-pouco-mais-sobre-aditivos-minerais-e-cosmeticos/>>. Acessado em 04 de agosto de 2020

Fisiosale. Cosméticos - a química da beleza – Disponível em: <<https://fisiosale.com.br/assets/9no%C3%A7%C3%B5es-de-cosmetologia-2210.pdf>>. Acessado em 04 de agosto de 2021

Geociências USP (2022) - Disponível em: <<https://didatico.igc.usp.br/minerais/silicatos/filossilicatos/talco/>>

MinasJr – Disponível em: <<https://www.minasjr.com.br/minerais-em-cosmeticos/>>. Acessado em 04 de agosto de 2020

MM Gerdau – Disponível em: <<https://acervo.mmgerdau.org.br/colecoes/>> Acessado em 26 de abril de 2022

UNESP (2021). Museu de Geologia e Ciências Naturais, Faculdade de Ciências e Letras - Campus de Assis- Disponível em: <<https://www.assis.unesp.br/#!/departamentos/ciencias-biologicas/museu-cbi/acervo/minerais/>> acesso em 15 de abril de 2022

A MINERAÇÃO E O USO DOS MINERAIS EM ELEMENTOS DO COTIDIANO: O LÁPIS

Data de aceite: 01/06/2022

Rafaela Baldí Fernandes

Débora Pimentel de Carvalho Costa

RESUMO: O lápis é um objeto utilizado pelo homem desde os primeiros tempos para riscar, desenhar e escrever, ou seja, como forma de expressão de seu pensamento. Esse objeto tem sido um companheiro fiel no nosso dia a dia durante muitos séculos e, atualmente, com uma produção superior a 2.000 bilhões de unidades por ano, requer um compromisso maior da indústria com inovação, qualidade, meio ambiente e sustentabilidade.

PALAVRAS-CHAVE: Mineração, lápis e madeira.

ABSTRACT: The pencil is an object used by man from the earliest times to scratch, draw and write, as a form of expression of his thought. This object has been a faithful companion in our daily lives for many centuries and, today, with a production of more than 2,000 billion units per year, it requires a greater commitment from the industry to innovation, quality, environment and sustainability.

KEYWORDS: Mining, pencil and wood.

O lápis é um objeto utilizado pelo homem desde os primeiros tempos para riscar, desenhar e escrever, ou seja, como forma de expressão de seu pensamento. Esse objeto tem sido um companheiro fiel no nosso dia

a dia durante muitos séculos e, atualmente, com uma produção superior a 2.000 bilhões de unidades por ano, requer um compromisso maior da indústria com inovação, qualidade, meio ambiente e sustentabilidade.

Os primitivos hominídeos utilizavam varas queimadas para gravar inscrições nas cavernas, o que hoje denominamos de pinturas rupestres. As primeiras foram encontradas na caverna de Altamira, na Espanha, há cerca de 150 anos. Recentes avaliações atestam que este tipo de arte foi iniciado quando o homem de *Cro-Magnon* se estabeleceu na Europa, deslocando o homem de Neandertal. Na Europa, a pré-história se inicia em torno de 8 mil anos antes do presente e, nas Américas, no final do século XV, com a chegada dos europeus. A Figura 1 apresenta uma pintura rupestre da Caverna de Chauvet, na França, feita à época do homem de *Cro-Magnon*.



Figura 1 – Animais pintados na caverna de Chauvet, na França.

Fonte: História do Mundo (site).

Já na sociedade egípcia, há cerca de 3.500 anos, as varas de rabiscar evoluíram para pincéis capazes de produzir linhas finas e escuras. Há cerca de 1.500 anos, os gregos e romanos perceberam que estiletos metálicos também poderiam ser utilizados para registrar dados em superfícies e, sendo assim, o chumbo passou a ser amplamente utilizado para este fim.

Durante o império romano, para subsidiar a escrita dos papiros, foi inventado o *Stylus*, um lápis que consistiu em um pedaço de metal fino de chumbo, revestido com uma proteção de madeira para evitar que os dedos ficassem sujos.

Os primeiros lápis livres de chumbo datam do século XVI, com a descoberta de uma jazida de grafite, um material bastante puro e sólido, no estado alotrópico, comum do carbono em Cúmbria, na Inglaterra. À época, foi dado o nome de chumbo negro a este elemento e descobriu-se rapidamente sua eficiência para demarcação das ovelhas. O uso conjunto da grafite com as varas de madeira deu origem aos lápis rústicos, sem chumbo, bem parecidos com os que temos atualmente. O nome grafite vem do verbo grego *graphain*, que significa escrever. A Figura 2 apresenta uma imagem do mineral grafite.

Há registros de um lápis com mais de três séculos de idade que foi encontrado no sótão de uma casa construída no século XVII, feito com 2 pedaços de madeira de tília, colados com uma barra de grafite entre elas (Figura 3). Esse exemplar é cuidadosamente preservado no acervo da Faber Castell, na Alemanha.



Figura 2 – Mineral grafite.

Fonte: Ensinando Química na Geral (site).



Figura 3 – Lápis com mais de três séculos de idade.

Fonte: Site de Curiosidades (site).

A popularização do lápis veio em 1565, sendo que a primeira produção em massa foi realizada em 1622, por Friedrich Staedtler, em Nuremberg, na Alemanha. A mina de grafite de Borrowdale foi considerada por muito tempo como fornecedora da melhor matéria prima para confecção dos lápis. Em 1975, o francês Nicolas-Jacques Conté encontrou uma forma viável de produzir grafite aplicável à escrita, com material similar, mas, em 1832, a importância da mina ainda era notória e uma fábrica de lápis foi instalada nas redondezas.

Em 1858, foi registrada a primeira versão do lápis com uma ponta de borracha, inventado pelo americano Hyman Lipman. A simples ideia de inserir um invólucro metálico com uma borracha na ponta do lápis permanece nos dias atuais.

Os lápis de chumbo foram extintos definitivamente no século XX com a descoberta da toxicidade deste material, o que promoveu ainda mais o uso da grafite. Também foi descoberto o propósito de lubrificante seco da grafite, difundindo ainda mais seu uso. Atualmente, o maior consumidor de grafite é os Estados Unidos e, o Brasil, um dos maiores produtores mundiais.

DO QUE É FEITO UM LÁPIS?

Hoje em dia a fabricação do lápis continua sendo bem simples e consiste em inserir grafite dentro de tábuas de madeira. O núcleo de um lápis, também chamado de mina, pode ser composto por grafite ou por pigmento colorido.

A extração da grafite é realizada em minas a céu aberto e em minas subterrâneas. Para que o processo de extração da grafite seja financeiramente viável para mineração, a mina deve conter pelo menos 30% de grafite. O processo de extração da grafite inicia-se com a realização de furos para instalação de explosivos nas regiões de interesse da mina, para remoção de blocos, que são posteriormente transportados para a superfície, onde um britador quebra estes blocos maiores em pequenos pedaços. Em seguida, o minério é

colocado em um moinho rotativo, junto com água e óleo, onde essa mistura flui para um sistema que separa a grafite das impurezas.

As partículas de grafite aderem às bolhas de ar e flutuam na superfície, onde escumadeiras direcionam essa camada de espuma de grafite de volta ao moinho. A concentração de grafite na mistura é de, aproximadamente, 96%, sendo direcionada para a secadora para remoção da água da mistura. Depois de girar a altas temperaturas, a grafite se torna um pó fino completamente seco, estando pronta para ser enviada à fábrica de lápis.

Uma vez na fábrica de lápis, é iniciada a fabricação da mina de grafite por meio da combinação do pó de grafite com argila e água. Durante o ciclo de mistura desses componentes, é fundamental controlar a velocidade de mistura, pressão, temperatura e nível de umidade. O resultado dessa mistura é a formação de grânulos homogêneos, o que garante que todas as minas de grafite tenham qualidade uniforme.

Os grânulos homogêneos vão para uma prensa hidráulica, que os molda em um bloco cilíndrico. Esse bloco é envolvido por um filme para evitar a perda de umidade, sendo reservado por uma semana para curar. Terminado o período de cura, o bloco cilíndrico de grafite é inserido em uma prensa hidráulica, que o empurra através de um orifício, produzindo uma mina de grafite longa e contínua.

A mina de grafite longa e contínua é transferida para uma máquina que corta a mina em comprimentos de lápis. Nessa fase, as minas de grafite ainda estão macias e flexíveis, uma vez que ainda possuem água do processo de mistura. Dessa forma, essas minas são colocadas em um secador rotativo para remoção da água e, posteriormente, em um forno para queima da argila, garantindo o fortalecimento das minas de grafite até sua dureza final. Finalmente, as minas de grafite passam por um banho de mistura de ceras de alta qualidade, que preenchem os poros das minas, deixando-as com uma superfície que desliza suavemente pelo papel.

Durante todo o processo de produção, a fábrica de lápis submete amostras de mina de grafite a testes de controle de qualidade para verificar parâmetros de dureza, resistência à quebra, diâmetro e qualidade de escrita. Minas coloridas são fabricadas de forma semelhante às minas de grafite, mas com pós de pigmento e ceras ao invés de grafite. Para os lápis de cor, tem-se uma mistura de caulim, cera, água e pigmento no tom desejado. O caulim é um minério composto de silicatos hidratados de alumínio, como a caulinita e a haloisita (Figura 4).



Figura 4 – Caulim.

Fonte: Minas Jr (site).

A argila é um dos componentes responsáveis pela resistência do material grafitado, pois completam o volume e conferem o grau de preto à mina, ou seja, poder de cobertura. De acordo com a proporção argila/grafite empregada na composição da massa, o lápis pode ganhar características diferentes, o que define a graduação (dureza) do lápis.

A Faber Castell, por exemplo, uma das maiores marcas produtoras do mercado, possui 16 graus de dureza, onde a escolha do grau a ser usado irá depender do peso da mão do artista, do papel que está sendo usado e do tipo de arte que se deseja criar. Os grafites podem ser classificados pela sua dureza, do mais suave (macio), que resulta o preto, ao mais duro, que resulta num acinzentado (grafite). Tal classificação considera o *blackness* (B), que representa a negritude, o *hardness* (H), associado a dureza, *fine* (F), como sendo os de ponta fina, e um intermediário (HB), sendo este último o lápis mais comum para escrita. Na escala do mais rígido para o mais macio tem-se $9H > 8H > 7H > 6H > 5H > 4H > 3H > 2H > H > F > HB > B > 2B > 3B > 4B > 5B > 6B > 7B > 8B > 9B$ e, quanto maior o número, mais acentuada a característica, representada pela letra, como apresentado na Figura 5. Ou seja, 9H é mais duro que o H (seria 1H) e 9B é mais suave que o B (seria 1B). Os lápis muito macios são usados principalmente para escurecer e fazer preenchimentos. Os lápis intermediários são indicados para sombreamentos, enquanto os lápis muito duros são usados principalmente para desenho técnico. Para a escrita em geral, são usadas as graduações semelhantes a 2B, B e HB, mais conhecidas como nº 1, nº 2 e 2½, respectivamente. Essas graduações são um bom meio-termo para o uso cotidiano, pois apresentam boa resistência, traço escuro e facilidade ao apagar.

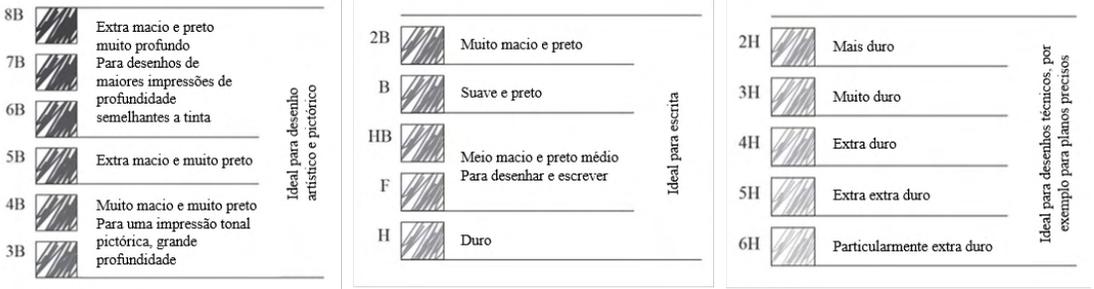


Figura 5 – Graus de dureza do lápis de grafite.

Fonte: Adaptado de Faber Castell (site).

Além da mina de grafite ou da mina colorida, o lápis é formado pela madeira, que protege a mão da sujeira da grafite, além de evitar a quebra da mina. Na Figura 6, tem-se um esquema representativo do processo de fabricação do lápis, com foco na madeira.

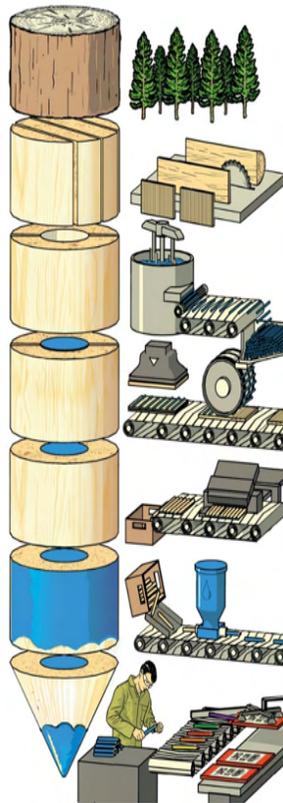


Figura 6 – Esquema do processo de fabricação do lápis.

Fonte: Adaptado de Superinteressante (site).

Para a fabricação do lápis, geralmente é utilizada a madeira de pinheiro (*Pinus Caribea*), que requer 14 a 18 anos para estar madura e pronta para o uso. Cada pinheiro é capaz de fornecer matéria prima para, aproximadamente, 9 mil lápis. Além disso, as toras mais finas, conhecidas como briquetes, são utilizadas na produção de energia, alimentando as caldeiras das fábricas. O pinus não é originário do Brasil e requer um cuidado específico para garantir que a floresta cultivada não interfira nas condições da biodiversidade local. O uso de madeira brasileira na fabricação de lápis já foi testado, entretanto, a madeira nativa é muito resistente e densa, o que dificulta o uso do material na produção e na escrita, principalmente para apontar o lápis.

No processo produtivo do lápis, a madeira é cortada em tábuas finas, seca, tingida com corantes para ficar rosada, e ganha camadas de gordura para ficar mais macia (Figura 7). Durante a secagem e tintura, a madeira fica descansando por alguns dias para evitar o empenamento.

Após o descanso da madeira, uma máquina abre oito pequenas canaletas em forma de semicírculo nas tábuas, com metade do diâmetro da grafite, onde a mina de grafite será colada em uma destas canaletas. A inserção da mina é feita por compressão e a colagem, sob altas temperaturas. Uma segunda tábua é colada sobre esta primeira, formando um sanduíche, que é prensado até que se tornem uma única peça. O excesso de cola é removido por uma máquina e aguarda-se cerca de uma hora para a secagem do composto. Os compostos de madeira e grafite são cortados por uma máquina com lâminas de aço, podendo ser circular, triangular ou hexagonal. Um só composto pode produzir cerca de seis a nove lápis (Figura 8).



Figura 7 – Tábuas de madeira cortadas para produção do lápis.

Fonte: CicloVivo (site).



Figura 8 – Lápis circular já com a grafite no interior.

Fonte: CicloVivo (site).

Os lápis são lixados, mergulhados em verniz e secos, sendo levados a pintura por imersão ou jatos de spray. Após essa fase, recebe o nome do fabricante e são embalados. O verniz usado para finalização do lápis é composto por resinas, pigmentos inorgânicos,

pigmentos orgânicos, solventes e aditivos. Já a tinta é formada por pigmentos naturais ou sintéticos, por resina sintética ou resina natural, como os óleos, solventes e aditivos. Os pigmentos da tinta são formados por carbonatos de cálcio, que são o principal componente de rochas como os calcários (Figura 9), mica (Figura 10), sílicas (Figura 11) e talcos (Figura 12).

A borracha inserida na ponta do lápis é produzida a partir da mistura de material plástico com característica borrachosa e carga mineral abrasiva. A ação de friccionar a borracha sobre o papel, associado ao poder abrasivo do mineral, faz com que sejam apagadas as marcas do grafite, uma vez que remove a superfície do papel juntamente com o grafite em pequenas partículas.

O padrão final do lápis é alterado por cada fabricante mas, geralmente, possui cerca de 175 mm de comprimento. Dentre as vantagens do lápis, quando comparado a uma caneta, tem-se o fato de poder escrever de cabeça para baixo, escrita debaixo d'água, não utiliza materiais sintéticos, é reciclável e biodegradável, pode ser facilmente apagado, é atóxico, não vaza no bolso, não borra quando a mão passa por cima do papel e, ainda, não deforma quando deixado ao sol.

Nos anos 50, foram desenvolvidas no Japão as minas de grafite Polymer, com o objetivo de criar um lápis que não precisasse ser apontado, reduzindo o quantitativo de madeira. Esse produto foi denominado de lapiseira, com uma escrita mais rebuscada, fina e rica em detalhes. O processo convencional de produção das minas de grafite utilizando argila não permite a produção de minas com esse diâmetro e, por esse motivo, a mina Polymer é produzida por meio de um processo especial, que dispensa o uso da argila como ligante. O resultado é uma mina resistente, macia e composta apenas de grafite. Essa concepção de produto torna possível produzir grafites com um diâmetro menor que 1 mm. Desde então, os diâmetros 0.3 mm, 0.5 mm, 0.7 mm, e 0.9 mm tornaram-se um padrão internacional.

<p>Calcário</p> 	<p>Calcário Marga: 35% a 60% de argila.</p> 	<p>Calcário Caliche: alta concentração de carbonato de cálcio.</p> 
<p>Tufo Calcário: sedimentos de plantas e conchas.</p> 	<p>Tufo Vulcânico: anexados detritos vulcânicos.</p> 	<p>Conquífero: aglomeração de conchas</p> 
<p>Giz: Rocha porosa de carbonato de cálcio.</p> 	<p>Travertino: composto por calcita, aragonita e limonita.</p> 	<p>Dolomita: carbonato de cálcio e magnésio.</p> 

Figura 9 – Caracterização dos diferentes tipos de calcário.

Fonte: Adaptado de Encimat (site).

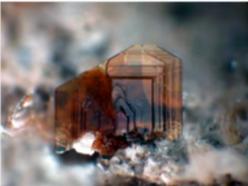
<p>Micas</p> 	<p>Muscovita</p> 	<p>Lepidolita</p> 
<p>Biotita</p> 	<p>Flogopita</p> 	<p>Margarita</p> 

Figura 10 – Caracterização dos diferentes tipos de mica.

Fonte: Adaptado de Projeto Costa Dourada (site).



Figura 11 – Quartzito, mineral que contém sílica.

Fonte: Sandatlas (site).



Figura 12 – Talco.

Fonte: Gminerais (site).

REFERÊNCIAS

CicloVivo (site). Parece simples, mas não é. Entenda como é fabricado um lápis ecológico. Disponível em: <<https://ciclovivo.com.br/inovacao/negocios/parece-simples-mas-nao-e-entenda-como-e-fabricado-um-lapis-ecologico/>>. Acesso em 19 de abril de 2022.

Encimat (site). Calcário. Disponível em: <<http://www.encimat.cefetmg.br/2017/12/14/calcario/>>. Acesso em 19 de abril de 2022.

Ensinando Química na Geral. Grafite e diamante são feitos do mesmo material. Disponível em: <<http://ensinandoquimicanageral.blogspot.com/2014/06/grafite-e-diamante-sao-feitos-do-mesmo.html>>. Acesso em 22 de abril de 2022.

Faber Castell (site). *Graphite Pencil Degrees of Hardness Explained.* Disponível em: <<https://www.fabercastell.com/blogs/creativity-for-life/graphite-pencil-lead-degree-hardness>>. Acesso em 22 de abril de 2022.

Gminerais. Talco. Disponível em: <<https://www.gminerais.com.br/pedras-de-a-a-z/pedras-com-a-letra-t/talco/talco-7-2-cm->>. Acesso em 22 de abril de 2022.

História do Mundo (site). Caverna de Chauvet e a arte da pré-história. Disponível em: <<https://www.historiadomundo.com.br/pre-historia/caverna-de-chauvet-e-a-arte-da-prehistoria.htm>>. Acesso em 22 de abril de 2022.

Minas Jr (site). Aproveitamento sustentável do rejeito de Caulim. Disponível em: <<https://www.minasjr.com.br/aproveitamento-sustentavel-do-rejeito-de-caulim/>>. Acesso em 22 de abril de 2022.

Projeto Costa Dourada (site). Micas. Disponível em: <<http://projetcostadourada.blogspot.com/2016/11/micas-e-um-grupo-de-minerais.html>>. Acesso em 19 de abril de 2022.

Sandatlas. *Quartzite.* Disponível em: <<https://www.sandatlas.org/quartzite/>>. Acesso em 22 de abril de 2022.

Site de Curiosidades (site). O lápis mais antigo do mundo. Disponível em: <<http://www.sitedecuriosidades.com/curiosidade/o-lapis-mais-antigo-do-mundo.html>>. Acesso em 22 de abril de 2022.

SuperInteressante (site). Como é fabricado um lápis de cor? Disponível em: <<https://super.abril.com.br/mundo-estranho/como-e-fabricado-um-lapis-de-cor/>>. Acesso em 19 de abril de 2022.

ESTUDO DE CONTRIBUIÇÃO DA ESPÉCIE *Guatteria schomburgkiana* DA AMAZÔNIA PARA USO NO SETOR INDUSTRIAL DE BASE FLORESTAL

Data de aceite: 01/06/2022

Data de submissão: 08/04/2022

Jício Saraiva Pinho

Instituto Federal do Pará
Belém – Pará

<https://lattes.cnpq.br/1179768065228635>

Syme Regina Souza Queiroz

Instituto Federal do Pará
Belém – Pará

<https://orcid.org/0000-0002-1594-5563>

Vera Lúcia Dias da Silva

Instituto Federal do Pará
Belém - Pará

<http://lattes.cnpq.br/8224172833333434>

Nilton Cesar Almeida Queiroz

Instituto Federal do Pará
Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/3210893448836319>

RESUMO: O presente trabalho busca catalogar dados técnicos sobre a *Guatteria schomburgkiana* conhecida popularmente como envira, uma árvore típica da Amazônia da família Annonaceae, para seu possível uso na indústria da construção civil e moveleira. Esta espécie botânica é conhecida na literatura por seus estudos fitoquímicos e biológicos das cascas de caule, galhos e folhas, principalmente pelas suas propriedades medicinais na área farmacêutica. Porém, poucas informações de caracterizações físico-mecânicas são encontradas para

aplicações na área da engenharia, necessitando assim, de mais pesquisas para o estudo amplo de suas aplicabilidades. Buscaram-se então dados prévios de densidade, umidade e resistência a compressão da madeira, bem como densidade e microscopia eletrônica de varredura das fibras tratadas com hidróxido de sódio a 5% sob agitação constante a 50 e 90°C por 1h e os resultados indicaram um potencial tecnológico para novas opções de mercado no sentido de adequação de tecnologias de processamento de suas fibras e madeira e sua utilização em substituição as espécies já conhecidas.

PALAVRAS-CHAVE: Amazônia, *Guatteria schomburgkiana*, fibras, Madeira.

STUDY OF CONTRIBUTION OF THE SPECIES *Guatteria schomburgkiana* OF THE AMAZON FOR USE IN THE INDUSTRIAL INDUSTRY OF BASE FORESTS

ABSTRACT: The present work seeks to catalog technical data on the *Schomburgkiana guatteria* popularly known as envira, a typical Amazonian tree of the Annonaceae family, for its possible use in the construction and furniture industry. This botanical species is known in the literature for its phytochemical and biological studies of stem bark, branches and leaves, mainly due to its medicinal properties in the pharmaceutical area. However, few physico-mechanical characterization information is found for applications in the engineering area, thus requiring more research for the wide study of its applicability. Prior data of density, moisture and compressive strength of the wood, as well as scanning electron density

and scanning electron microscopy of the 5% sodium hydroxide treated fibers under constant stirring at 50 and 90°C for 1h were then sought and the results indicated a potential technology for new market options in the sense of adequacy of technologies for the processing of their fibers and wood and their use in substitution for the species already known.

KEYWORDS: Amazon, *Guatteria schomburgkiana*, fibers, Wood.

1 | INTRODUÇÃO

A floresta Amazônica é muito conhecida devido a sua enorme diversidade de plantas lenhosas, fibrosas, espécies madeireiras, oleaginosas, fruteiras, etc. construindo assim, um ecossistema vegetal muito vasto e rico em estudos científicos. Mas todos estes materiais não se sustentam sem agregação de valor, por isso, existe um esforço grande na produção do conhecimento científico, tecnológico e do design em produtos sustentáveis. Permeando esse conhecimento através da coleta de fibras vegetais como materiais renováveis e sua disponibilidade como potencial para a descoberta de fibras naturais com propriedades desejáveis de resistência mecânica, estabilidade química e biológica, resistência ao fogo, leveza, resistência à abrasão e ao cisalhamento, entre outras propriedades de interesse [13]. Deste modo, espera-se despertar o interesse da comunidade científica e tecnológica das mais diversas áreas em corroborar com o desenvolvimento de novas tecnologias que possam ser utilizadas para a biodiversidade da Amazônia na fabricação de produtos como móveis, casas e diversos artefatos para as indústrias de base florestal e o uso das fibras na elaboração de materiais compósitos.

Em relação as investigações do gênero *Guatteria*, o maior da família Annonaceae, é constituído por aproximadamente 290 espécies que são utilizadas popularmente como antiparasitárias, vermífugas, inseticidas e odoríferas. Estudos químicos e farmacológicos têm revelado importantes atividades associadas aos seus constituintes químicos, especialmente, alcaloides e seus derivados [12].

Guatteria schomburgkiana é uma espécie nova da floresta Amazônica conhecida popularmente como envira. Ocorre em floresta pluvial de terra firme com distribuição nos estados de Roraima, Amapá, Amazonas, Pará, Maranhão [9]. Os relatos encontrados na literatura se restringem aos estudos fitoquímico e botânico, portanto, dados informais sobre uso de suas fibras são referentes à produção de anzóis para captura de caranguejo, na confecção de cordas e “a madeira serve para fabricação de postes, canoas e pontes [19]”.

O conteúdo de umidade da madeira é um fator muito importante, principalmente na colagem, pois retarda o processo de absorção e evaporação da cola ocasionando defeitos como empenamentos e rachaduras, já a densidade básica é indiscutivelmente aceita como um dos parâmetros de qualidade da madeira quando se visa sua utilização como matéria prima industrial ou energética. E segundo a NBR 7190/97 como passo primordial para se caracterizar uma nova espécie com possível potencial para uso estrutural deve-se além de entender a botânica, compreender também, as limitações das suas características

físicas [2], por esta razão iniciou-se por avaliar algumas características da madeira e fibras como o teor de umidade, densidade, resistência à compressão e microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras do tronco da árvore de envira, haja visto que na literatura nada foi encontrado ao que concerne a tais propriedades o que nos instigou a debruçar-nos sobre este objetivo com futura aplicações estruturais.

2 | EXPERIMENTAL

As fibras A espécie de madeira *in natura* sob as coordenadas geográficas $-0^{\circ}.72'32,93''\text{S}$, $-47^{\circ}.71'03,90''\text{W}$ foi obtida no Município de Marapanim/Pará, na área urbana conhecida como Guarajubal, viabilizando assim seu transporte para a área metropolitana de Belém. Foram também cedidas amostras por pesquisadores, do Campus de Pesquisa do Museu Paraense Emílio Goeldi, oriundas do Município de Magalhães Barata, localizadas sob as coordenadas $00^{\circ}47'58''\text{S}$, $-47^{\circ}33'52''\text{W}$ possibilitando, assim, uma comparação nos resultados decorrentes de períodos climáticos chuvoso e o de seca. Portanto, as amostras foram divididas em dois grupos, “A” e “B”, oriundas do Município de Magalhães Barata e Município de Marapanim, respectivamente. A figura 1 mostra o mapa de localização dos municípios de Marapanim e Magalhães Barata no estado do Pará [3].

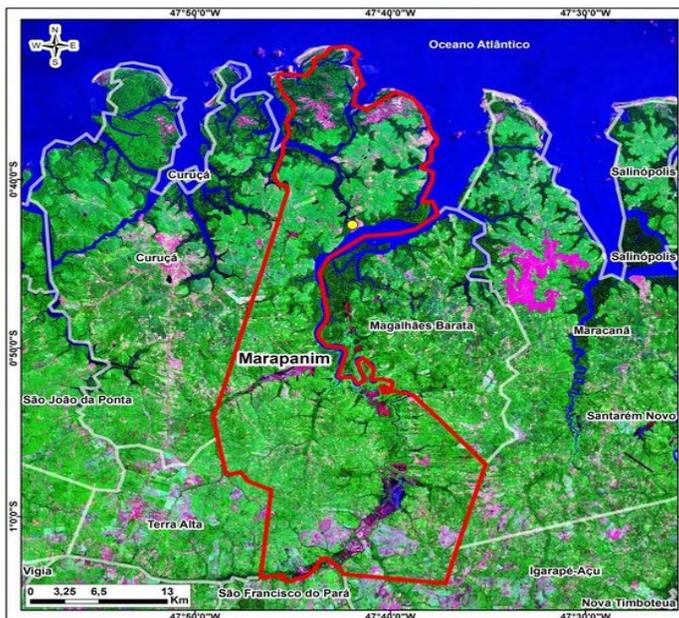


Figura 1 – Localização dos municípios de Marapanim e Magalhães Barata no estado do Pará.

Fonte: Adaptado de Alves et al, 2018.

Os ensaios de densidade e umidade da envira foram realizados de acordo com a norma NBR7190/97 [2]. A confecção dos corpos de prova (CP's) foram retirados no sentido das fibras nas dimensões de 2,0 x 3,0 x 5,0 cm nas direções tangencial, radial e axial respectivamente, e as massas obtidas em balança analítica de precisão 0,0001g a 25°C°. A figura 2 mostra imagens do vegetal e fibras da envira. As imagens foram obtidas por meio de um estereoscópio da marca STEMI 105.

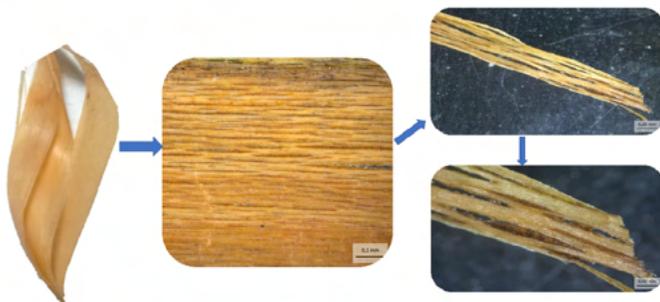


Figura 2 - Estereoscopia da Envira e fibras. 0.1, 0.05 e 0.02mm, respectivamente.

As amostras foram submetidas à secagem forçada em estufa com temperatura controlada de 103°C até secagem completa e saturadas, sendo suas dimensões monitoradas com um paquímetro para averiguação de sua contração, dilatação e inchamento.

A determinação da propriedade de rigidez na compressão paralela a fibra foi obtida pela norma NBR 7190/1997, de CP's com seção transversal de 50 x 50 mm e de 150 milímetros de comprimento, realizados em máquina universal da marca AROTEC - Modelo WDW 100E com velocidade de 10 mm/min.

As fibras da árvore da envira foram tratadas com NaOH 5% sob 50 e 90°C por 1h com agitação constante acompanhada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio da marca TESCAN Vega 3.LM e Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) da marca SHIMADZU, para avaliar a eficiência do tratamento para futuros estudos em materiais compósitos e sua densidade foi obtida pelo método do picnômetro de acordo com a norma da ASTM D 854 [1].

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o processo de secagem as amostras não apresentaram rachaduras. A média dos valores experimentais das densidades aparente a 0,3% de umidade, no período de 9 a 12 horas após secagem artificial, foi de 0,66 g/cm³ e 0,65 g/cm³ para o grupo A e B, respectivamente, enquanto para a densidades básica para A foi de 0,44 g/cm³ e B de 0,52 g/cm³. Configurando um resultado satisfatório quando comparado a algumas

espécies tradicionais como de *Eucalyptus grandis* de densidade básica igual a 0,49 g/cm³ e *Eucalyptus citriodora* de densidade básica igual a 0,73 g/cm³ [10;12]. Ainda numa comparação a *Eucalyptus citriodora* a 15% de umidade a densidade aparente obtida pelo IPT¹ foi de 1,04 g/cm³ e densidade básica de 0,86 g/cm³. Já para a espécie *Pinus oocarpa* observou-se que o máximo valor encontrado para a média da densidade básica foi de 0,505 g/cm³ e o mínimo de 0,380 g/cm³ [6, 7, 8]. Na literatura, os teores de umidade determinados para as madeiras de *Pinus e Eucalyptus* foram, respectivamente, iguais a 86,65% e 34,00%, enquanto para a espécie estudada o valor máximo foi de 56,0% [4, 5, 14].

Não foram encontrados defeitos significativos de contração ou dilatação oriundos da perda de líquido nem da saturação, observando pequenas variações de 0,1 a 0,2 cm entre os CP's.

O valor médio da resistência à compressão dos CP's da envira foi de 41,18 MPa com teor de umidade a aproximadamente 12% estão próximos dos valores apresentados para o *Eucalyptus grandis* [10, 15, 21] na mesma umidade variando de 40,3 a 62,4 MPa na direção paralelas as fibras a partir de diferentes lotes de madeira.

A densidade das fibras de envira foi de 1293 kg/m³ que quando comparada as de fibras de curauá e sisal, muita usadas em compósitos poliméricos e cimentícios de 1100 (± 91) e 1588 (± 11) kg/m³, respectivamente [8] são promissoras para serem usadas como reforço.

A análise morfológica da envira foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias revelam grande número de fibrocélulas com paredes celulares grossas [11, 17, 18]. A figura 3 apresenta uma imagem obtida da superfície transversal das fibras da envira. A Tabela 1 apresenta uma análise prévia de alguns constituintes químicos presentes nas fibras da envira. Os elementos químicos foram obtidos por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Elementos presentes no material como C, O, Na, Mg, S, P, K, Ca foram encontrados e são comuns em fibras naturais, os quais variam entre os vegetais, principalmente nas paredes celulares de uma mesma fibra [18,19, 22].

1 Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de SP de acordo com a Norma ABNT MB26/53 (NBR 6230/85)

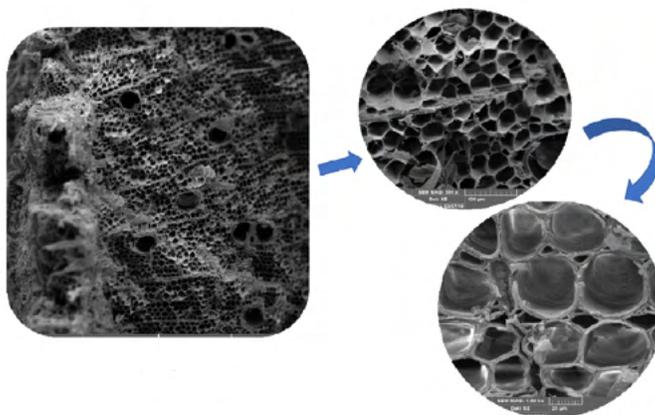


Figura 3 – Micrografia da seção transversal das fibras. MAG 100x; 500x e 2.00Kx.

Fibras	Elementos (%)									
	C	O	Na	Mg	P	S	K	Ca	Cu	Total
Sem tratamento	59,31	37,31	0,30	0,20	0,14	0,18	0,88	1,17	0,07	100,00
Com tratamento	52,79	42,79	0,39	0,07	-	-	0,04	3,87	0,06	100,00

Tabela 1 – Análise prévia da composição química de alguns constituintes por EDS das fibras.

As imagens observadas por MEV, Fig. 4(a-c), mostram a eficácia das lavagens das fibras com NaOH (mercerização) em comparação as fibras não tratadas retratando uma aparência brilhante e sedosa, o que pode lhe conferir maior resistência [16, 20].

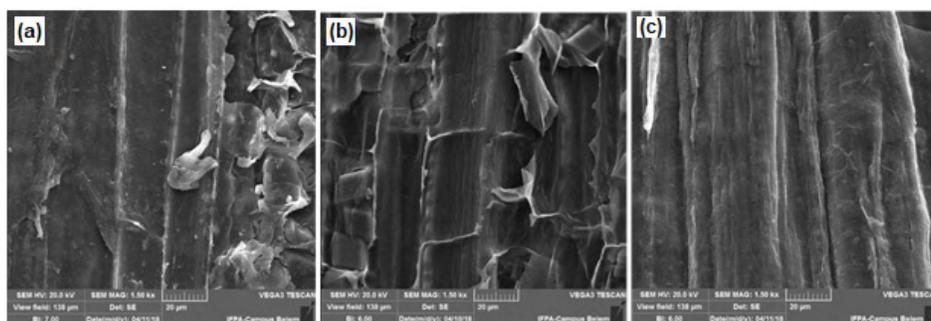


Figura 4. (a) Envira sem tratamento; (b) Tratada com NaOH 5% a 50°C; (c) Tratada com NaOH 5% a 90°C

Estes valores resultantes dos ensaios físico-mecânicos mostram que a espécie estudada possui grande possibilidade de ser usada no setor industrial de base florestal quando comparado as outras espécies tradicionais.

4 | CONCLUSÕES

Levando em consideração que as variações de umidade e da densidade do lenho das árvores são as principais causas dos defeitos de secagem, como o empenamento e fendilhamento das peças de madeira, as análises de densidades para as espécies coletadas em períodos chuvosos e de seca e em locais diferentes (Marapanim e Magalhães Barata) mostraram valores muito próximos entre si intensificando, assim, maiores esforços em pesquisas para que ela passe a compor o quadro de espécies usadas comercialmente pela indústria da construção civil e moveleira, haja visto, que esses resultados estão dentro da faixa de madeiras tradicionais como o *Eucalyptus* e *Pinus*.

Sabendo-se ainda que o conhecimento do tempo de secagem natural da madeira para redução do teor de umidade é muito importante para a sua utilização energética e redução de custos no transporte da madeira, foi observado para a *Gutteria schomburgkiana* um teor de umidade médio da madeira recém abatida no período chuvoso de 52,4% e no verão de 26,4% e que esses valores foram reduzidos, em secagem artificial controlada, em um tempo de 9h para aproximadamente 0,3%. Esse histórico da secagem sugere um tempo curto de secagem natural. E ainda foram alcançados um valor de resistência a compressão, a 12% de umidade dos CP's, dentro da faixa obtidas na literatura para madeira tradicional como *eucalyptus*.

O tratamento das fibras de envira com NaOH 5% a 90°C por 1h sugere uma forte candidata a ser usada em materiais compósitos estruturais, pois vários estudos apontam que a adesão interfacial entre fibra e matriz é fortemente influenciada pelas características das fibras tratadas.

REFERÊNCIAS

[1] American Society for Testing and Materials. ASTM D 854. **Standard Test Method for Specific Gravity of Soil by Water Pycnometer**. Philadelphia, 2014.

[2] Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 7190/97. Projeto de estruturas de madeira. Rio de Janeiro. 1997.

[3] ALVES, R. J. M. et al. análise do uso e ocupação do solo em marapanim-pa a partir de dados do projeto terraclass. Revista HOLOS, Ano 34, Vol. 01, 2018.

[4] CANDATEN, Luana et al. Variação das características físicas da madeira de *Eugenia rostrifolia*. Vol. 7, Nº 2. Disponível em: <https://periodicoscientificos.ufmt.br/ojs/index.php/afor/article/view/10017>. Acesso em: 07.04.2022.

[5] FARUK, O.; BLEZKI, A. K.; FINK, H. P. **Progress report on natural fiber reinforced composites**. Macromolecular Material Engineering. 2014; v.299: 9-26.

[6] JESUS, M.S.; SOUSA, T.B.; MORI, F.A.; GUIMARÃES, B.M.R. **Fibras vegetais com potencial para reforço de compósitos poliméricos analisados a partir da microscopia eletrônica de varredura – mev**. Revista O PAPEL vol. 76, num. 8, pp. 61 - 63. 2015.

- [7] JOHN, M. J.; THOMAS, S. **Biofibers and biocomposites**. Carbohydr Polym. 2008; v.71: 343-364.
- [8] JOSEPH, K.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H. **Compósito de Resina de Poliéster Insaturado com Bagaço de Cana-de-Açúcar: Influência do Tratamento das Fibras nas Propriedades**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 1999, 13, 6-141. Disponível em: <https://www.revistapolimeros.org.br/article/10.1590/S0104-14282010005000034/pdf/polimeros-20-3-194.pdf>. Acesso em: 14. março.2022.
- [9] LOBÃO, A. Q.; SILVA, R. M.; FORZZA, R. C. *Rodriguésia*. 2012, 63(4): 1039-1064.
- [10] LOBÃO, M. S. Lobão; LÚCIA, R. M. D.; MOREIRA, M. S. S.; A. Gomes. R. *Árvore*. 2004, vol.28, n.6, 889-894.
- [11] MACHADO, G. M. H.; TEIXEIRA, J.V.U. ; PRAXEDES, F. M; SILVA, V. L. D. da; QUEIROZ, S. R. S. **Use of amazona fibers as reinforcement in polymerer matrix composite**. XV Brazilian MRS Meeting. Campinas – SP. 2016.
- [12] MAIA, J. G. S.; ANDRADE, E. H. A.; OLIVEIRA, J. *Volatile Compounds of Annonaceae Species in the Brazilian Amazon*. Curitiba, 2015, 139-167.
- [13] MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; J. D Ambrósio. *Ciência e Tecnologia*. 2008, vol.18, n.2, 92-99.
- [14] MONTEIRO, A. S.; RAMOS, J. B. **Fibra de tururi (manicaria saccifera gaertn): processo de extração, beneficiamento e sua aplicabilidade em artigos têxteis**. 2º Congresso Científico Têxtil e de Moda, v.1, n.2. São Paulo, São Paulo. 2014.
- [15] NETO, F. Levy. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Editora Edgar Blücher, 2012.
- [16] PICKERING, K.L.; EFENDY, M.A.; LE, T.M. **A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance**. Composites Part A: Applied Science Manufacturing. 2016; v.83: 98-112.
- [17] PINTO, J. M. B.; QUEIROZ, S. R. S.; FUJIYAMA, R. **Propriedades mecânicas de compósitos poliméricos com reforço em fibra vegetal da amazônia: resistência à tração e flexão**. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal-RN. ISBN 978-85-93068-02-7. 2016.
- [18] QUEIROZ, S. R. S. *et all*. **A influência da fita adesiva utilizada no stub na espectroscopia de energia dispersiva de fibras naturais da Amazônia**. Anais do 61º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Gramado,Rio Grande do Sul, 2017, Vol. 61, 55. Disponível em: <http://www.metallum.com.br/61cbc/anais/PDF/01-037.pdf>.
- [19] RABELO, D. M. Estudo fitoquímico e biológico de guatteria citriodora ducke. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Amazonas, 2008.
- [20] ROSÁRIO, F. *et all*. **Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2011, Vol. 21, 2, 90-97. ISSN: 0104-1428 versão *on line*. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282011000200004. Acesso em: 12. fevereiro.2019.

[21] SPINACÉ, M. A. S. *et al.* **Poliolefinas reforçadas com fibras vegetais curtas: sisal x curauá.** *Polímeros*, 2011, v.21, n.3, 68-174. ISSN: 0104-1428. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282011000300003&script=sci_arttext. Acesso em: 04. fevereiro. 2019.

[22] TOMCZAK, F. *et al.* **Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers.** *Composites: Part A*, 2007, 38, 2227–2236. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359835X07001017>. Acesso em: 04. março. 2022.

CAPÍTULO 10

MANIFESTAÇÕES PATOLÓGICAS EM REVESTIMENTOS ARGAMASSADOS – ESTUDO DE CASO - SANTO ÂNGELO - RS

Data de aceite: 01/06/2022

Data de submissão: 08/04/2022

João da Jornada Fortes Neto

Faculdade FASA Santo Ângelo
<http://lattes.cnpq.br/7765127351332266>

Mariana da Silva Ferreira Fortes

Faculdade FASA Santo Ângelo
<http://lattes.cnpq.br/4104018112279897>

Eliara Marin Piazza

Faculdade FASA Santo Ângelo
<http://lattes.cnpq.br/6413677446320447>
Santo Ângelo, RS

RESUMO: Devido ao crescente investimento na construção civil, houve aumento na quantidade de construções e surgiram novas técnicas para industrialização do canteiro de obras com ênfase nos revestimentos argamassados que são um dos insumos da construção civil que possuem mais opções industrializadas no mercado, diminuindo em tese, o surgimento de manifestações patológicas nesses sistemas construtivos. Por outro lado, evidencia-se nas residências antigas que sofrem pela falta de manutenção e por apresentarem materiais menos nobre na sua composição o aumento das manifestações patológicas. Este artigo possui objetivo de apresentar as manifestações patológicas de revestimentos argamassados em uma residência unifamiliar construída na década de 80, no município de Santo Ângelo - RS, além

de apresentar as possíveis causas e as formas para recuperação das mesmas. O processo para a investigação das manifestações patológicas e suas causas foi fundamentado através de vistorias ao local, assim como ensaios destrutivos aos elementos vistoriados para que se pudesse então apresentar suas possíveis causas e formas de reparação. De acordo com o presente estudo, evidenciou-se que as manifestações patológicas encontradas no objeto de estudo deram-se pela falta de manutenção ao longo dos anos, aliado a baixa qualidade dos produtos disponíveis na época da construção do imóvel e que causaram danos à saúde dos usuários, motivo pelo qual os mesmos já não habitavam o imóvel a 6 meses.

PALAVRAS-CHAVE: Argamassa. Revestimentos. Manifestações Patológicas.

ABSTRACT: Due to the growing investment in civil construction, there was an increase in the number of constructions and new techniques for industrialization of the construction site emerged, with emphasis on mortar coatings, which are one of the civil construction inputs that have more industrialized options in the market, reducing in theory, the emergence of pathological manifestations in these constructive systems. On the other hand, the increase in pathological manifestations is evident in old residences that suffer from lack of maintenance and because they have less noble materials in their composition. This article aims to present the pathological manifestations of mortar coatings in a single-family house built in the 80s, in the municipality of Santo Ângelo - RS, in addition to presenting the possible causes and ways to recover them.

The process for the investigation of pathological manifestations and their causes was based on site inspections, as well as destructive tests on the inspected elements so that their possible causes and forms of repair could be presented. According to the present study, it was evidenced that the pathological manifestations found in the object of study were due to the lack of maintenance over the years, combined with the low quality of the products available at the time of construction of the property, which caused damage to health. users, which is why they had not lived in the property for 6 months.

KEYWORDS: Mortar. coatings. Pathological Manifestations.

1 | INTRODUÇÃO

As edificações unifamiliares residenciais são projetadas com o intuito de realizar o sonho do usuário em alcançar a casa própria, porém dentro da atividade profissional do engenheiro civil e do arquiteto, evidencia-se por diversas vezes esta realização torna-se o oposto de um sonho no momento em que falhas ocorrem, ou seja, a NBR 15.575-1(2013) define que falhas são ocorrências que prejudicam a utilização do sistema ou do elemento, resultando em desempenho aquém do requerido. Tais falhas surgem na forma de manifestações patológicas, causando grande desconforto aos usuários, podendo afetar diretamente a durabilidade, estanqueidade, desempenho acústico, térmico, de saúde, de higiene e qualidade do ar da edificação.

Conforme Thomaz (1989) a evolução da tecnologia dos materiais está à frente da falta de qualificação por parte dos engenheiros, arquitetos e executores de obra, o que contribui para as manifestações patológicas, causando grandes polemicas teóricas por parte dos profissionais, em conseguir alocar a causa destas manifestações que em grande parte ocorrem na forma de fissuras em revestimentos.

Em relação aos revestimentos, Pretti e Tristão (2013), definem que o revestimento de argamassa tem a função de oferecer acabamento final em paredes e fachadas residenciais, edifícios comerciais e industriais. Podemos dizer também, que o revestimento de argamassa ajuda a proteger a alvenaria das infiltrações proveniente de percolação de água da chuva, da pavimentação externa e do desgaste proveniente das intempéries.

Segundo a NBR 13529, a definição de revestimento de argamassa é: "o cobrimento de uma superfície com uma ou mais camadas superpostas de argamassa, apto a receber acabamento decorativo ou constituir-se em acabamento final".

2 | OBJETIVO

Este artigo tem como objetivo geral, relacionar as manifestações patológicas encontradas nos revestimentos argamassados de uma residência na cidade de Santo Ângelo - RS, apresentando as possíveis causas e apresentar formas de correção destas patologias.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

Identificar e descrever as manifestações patológicas encontradas nos revestimentos argamassados de uma residência na cidade de Santo Ângelo - RS, através de um levantamento visual e fotográfico;

Identificar as possíveis origens de sua ocorrência;

Indicar soluções para correção dos problemas encontrados;

3 | METODOLOGIA

O estudo foi do tipo exploratório através de um estudo de caso, pois segundo Yin (2001), o estudo de caso como ferramenta de investigação científica é utilizado para compreender processos na complexidade social nas quais estes se manifestem: seja em situações problemáticas, para a análise de obstáculos, seja em situações bem-sucedidas, para avaliação de modelos exemplares.

O ambiente da pesquisa foi uma residência unifamiliar, executada em laje pré-moldada apoiada diretamente sobre alvenaria autoportante aparente, ou seja, a estrutura da residência e a vedação são compostas de tijolos cerâmicos aparente, apoiados em alvenaria de embasamento executados em tijolos cerâmicos maciços que por fim transmitem as cargas atuantes para a fundação que é do tipo sapata corrida constituída de concreto ciclópico, sistema construtivo típico da região na década de 80.

O diagnóstico foi fundamentado através de vistorias no local de estudo, levantamento fotográfico das patologias em revestimentos de argamassa, levantamento fotográfico da estrutura do imóvel (paredes após a retirada do revestimento), para que se fosse possível elaborar as medidas de correções das patologias e então executar a recuperação das mesmas.

As manifestações patológicas em revestimentos argamassados que se encontram presentes neste artigo correspondem aquelas patologias localizadas no objeto de estudo.

3.1 Etapa 1 - Vistoria e definição das patologias

A primeira etapa do estudo de caso, caracterizou-se pela vistoria ao local do imóvel, com a execução de relatório fotográfico detalhado da residência, a fim de que sejam definidas as patologias existentes ao mesmo.

3.2 Etapa 2 – Ensaios destrutivos

Foram analisadas as informações da etapa 1 e verificado que se fazia necessário ensaios destrutivos e então realizados de forma preliminar aos demais serviços a serem realizados no imóvel.

3.3 Etapa 03 - Definição das causas das patologias

As etapas anteriores foram criteriosamente analisadas, sendo possível determinar as causas das manifestações patológicas e então seguir para a etapa seguinte.

3.4 Etapa 04 - Definição dos métodos de correção das patologias

A quarta etapa iniciou-se com a análise dos resultados obtidos através da definição das causas das patologias e dos ensaios destrutivos realizados nas paredes da edificação, tendo sido buscadas em normas técnicas, artigos, livros e teses especializadas no assunto, assim como catálogos de fornecedores as melhores opções para a correção das manifestações patológicas, assim como a correção da causa das mesmas a fim de evitar o acontecimento futuro das mesmas.

4 | MANIFESTAÇÕES PATOLÓGICAS

Conforme o dicionário Michaelis, patologia é a ciência que estuda todos os aspectos da doença, com especial atenção à origem, aos sintomas e ao desenvolvimento das condições orgânicas anormais e suas consequências. Gomide (2009) destaca que patologia é o estudo que se ocupa da natureza e das modificações das condições físicas e/ou funcionais produzidas pelas anomalias construtivas e falhas de manutenção, através de auditorias, perícias e ensaios técnicos.

Quando analisamos uma edificação sob a ótica de a mesma ser um produto, assim como qualquer outro, a NBR 15.575-1(2013) define que patologia é uma não conformidade que se manifesta no produto em função de falhas de projeto, na fabricação, na instalação, na execução, na montagem, no uso ou na manutenção bem como problemas que não decorram do envelhecimento natural.

Desta forma, com base nas afirmações acima, pode-se entender que as patologias são defeitos que se apresentam nas edificações e que afetam diretamente a sua vida útil e durabilidade.

4.1 Patologias existentes no imóvel

As patologias de revestimento apresentam-se das mais diversas formas, sendo que após o seu aparecimento se faz necessário a correção para que a mesma atenda aos objetivos a qual foi projetada e principalmente para aos aspectos estéticos e proteção da edificação.

Dentro desta linha, apresentamos as principais manifestações patológicas encontradas no imóvel objeto do estudo de caso.

4.1.1 Eflorescência

Consiste-se de manchas de umidade ou pó branco acumulado na superfície. Conforme Silva e Jonov (2019) a eflorescência deposita-se entre a camada de tinta e a camada de reboco, desta forma, comprometendo a aderência entre ambas. Beato e Sobrinho (2008) define que a eflorescência geralmente é causada pela presença de água para dissolver e transportar os sais volúveis presentes em alvenarias e/ou argamassa de assentamento e/ou revestimentos de argamassa. Podemos observar esta manifestação patológica na Figura 1, onde ocorreu em um pilar externo e também na Figura 2, ocasionada na parede externa de um dormitório. Ambos os casos em alvenaria aparente, sem tratamento imunizante.



Figura 1 - Pontos de eflorescências na edificação.

Fonte: Autores (2018).



Figura 2 - Pontos de eflorescências na edificação.

Fonte: Autores (2018).

4.1.2 Umidades

A grande parte das manifestações patológicas encontradas no objeto de estudo foram as umidades, que conforme Ioshimoto (1988) ocorrem independentemente da idade da construção. Pode-se observar que tais patologias ocorreram através de umidade vinda do solo e umidade de precipitação.

Conforme destaca Beato Sobrinho (2008), o transporte de água pelo interior de um material poroso se dá pela diferença de pressão de vapor de regiões do material, sendo que o fluxo sempre ocorre da maior para menor pressão. Define Dualibe (2008) que a capilaridade é um fenômeno que ocorre devido às forças de coesão e adesão de um líquido, sendo essas forças de atração molecular.

A elevação de água nas paredes, conforme Beato Sobrinho (2008), está ligada diretamente ao diâmetro de seus poros, sendo que quanto menor os poros, maior é a altura que a água poderá atingir. Silva (2019) completa esta linha de pensamento considerando que a elevação de água na parede se torna estável no estante que a água evaporada for igual a absorvida do solo. Nappi (1995) afirma também que quanto maior for a espessura da parede mais elevada será a altura atingida pela umidade, pois, maior é a quantidade de água a ser evaporada.

Desta forma, podemos concluir que são diversos os fatores que fazem com que a umidade do solo percole para as paredes e podemos citar igualmente importante as definições anteriores, a quantidade de água presente junto ao solo, a espessura da parede, a orientação solar, o período em que a parede permanece em contato com a água e por último, mas não menos importante, o tipo de impermeabilização realizada das paredes em contato com o solo.

Não podemos deixar de levar em consideração também, que o mapeamento de fissuras deixa uma grande quantidade de poros abertos e expostos, fazendo com que a água da chuva infiltre nos revestimentos.

A manifestação patológica das umidades tem por consequência ser muitas vezes, conforme Maciel (1998), as causas de outras patologias, sendo possível o aparecimento de manchas, bolor, fungos, deslocamento e fissuração da pintura, destacamento da argamassa de revestimento, vesículas e deslocamento entre o emboço e o reboco.

A umidade ascendente evidencia-se nas Figuras 3 a Figura 6 e figura 10 e figura 11, onde pode-se observar o estado de conservação dos revestimentos argamassados antes do ensaio destrutivo, e após o ensaio construtivo, onde confirmamos a hipótese de que as umidades próximas ao piso se originaram provavelmente pelas falhas de impermeabilização e presença constante de água junto ao solo.



Figura 3 - Umidade ascendente parede externa dormitório 02.

Fonte: Autores (2018).



Figura 4 - Ensaio destrutivo parede externa dormitório 02.

Fonte: Autores (2018).



Figura 5 – Umidade ascendente parede externa lavanderia.

Fonte: Autores (2018).



Figura 6 – Ensaio destrutivo parede externa lavanderia.

Fonte: Autores (2018).

Pode-se verificar junto a Figuras 7 a umidade proveniente de falhas no sistema de cobertura, que possibilitavam a presença constante de água junto a laje de cobertura, fazendo com que o revestimento argamassado apresentasse diversas manifestações patológicas como Fissuras e Umidade.



Figura 7 – Umidade na laje devido a umidade proveniente da cobertura.

Fonte: Autores (2018).

Junto a Figura 8 e figura 10, pode-se observar que devido a um conjunto de fatores como fissuras externas, parede com face sul com pouca insolação e pela falta de manutenção, de que o revestimento argamassado encontra-se em estado avançado de decomposição, sendo possível confirmar esta hipótese através do teste destrutivo mostrado na Figura 9 e figura 11.



Figura 8 - Umidade generalizada parede interna sul dormitório 02.

Fonte: Autores (2018).



Figura 9 - Ensaio destrutivo parede interna sul dormitório 02.

Fonte: Autores (2018).



Figura 10 - Umidade generalizada parede interna sul dormitório 01.

Fonte: Autores (2018).



Figura 11 - Ensaio destrutivo parede interna sul dormitório 01.

Fonte: Autores (2018).

4.1.3 Bolor, mofo e proliferação de fungos

Shirakawa et al. (1995) define que a proliferação de fungos é a colonização por diversas populações de fungos filamentosos sobre vários tipos de substrato, inclusive as argamassas inorgânicas. Conforme Beato Sobrinho (2008), a presença de bolor é caracterizada por manchas em diversas cores, principalmente por cores escuras de tonalidade preta, marrom e verde. Shirakawa et al. (1995) destaca que além do aspecto estético, os fungos podem acarretar em problemas respiratórios nas pessoas que residem em locais com a presença dos mesmos. De acordo com Beato Sobrinho (2008), a presença constante de umidade é o fator principal para o aparecimento, vida e proliferação do bolor, conforme podemos observar através da Figura 12 e da Figura 13.



Figura 12 - Fungos e mofo junto a tubulação de entrada de água.

Fonte: Autores (2018).



Figura 13 - Ensaio destrutivo junto a parede da entrada de água.

Fonte: Autores (2018).

Na Figura 14 e figura 15, verificamos que devido à falta de manutenção e sistema de impermeabilização ineficaz, acarretou na presença constante de água junto a superfície do revestimento, causando o surgimento de mofo na parede norte.



Figura 14 - Fungos e mofo junto a parede norte no pátio.

Fonte: Autores (2018).



Figura 15 - Ensaio destrutivo junto a parede norte no pátio.

Fonte: Autores (2018).

4.1.4 Fissuras

As fissuras são um dos problemas mais comuns em revestimentos de alvenarias, porém, conforme Vitório (2003), suas causas nem sempre são facilmente identificadas, porém, o conhecimento das mesmas é de fundamental importância para a adoção dos procedimentos adequados de correção.

Thomaz (1989) cita que as fissuras provocadas por variação de umidade dos materiais de construção, entre um caso e outro, podem apresentar variação de abertura em função das propriedades higrotérmicas dos materiais e das amplitudes de variação da temperatura ou da umidade, conforme pode-se verificar na Figura 16.



Figura 16 – Fissuras nos pilares de alvenaria sem armadura.

Fonte: Autores (2018).

Vitório (2003), cita que os fatores que podem influenciar na fissuração dos revestimentos estão ligadas a heterogeneidade resultante da utilização conjunta de materiais diferentes, retração, geometria rugosidade e porosidade dos componentes, tubulações embutidas em alvenarias, movimentações higroscópicas e térmicas, além de recalques diferenciais em fundações, conforme podemos verificar na Figura 17 e 18, onde existe pelo lado externo da parede norte uma algeroz de aço-inox, junto com o revestimento argamassado e com o telhado cerâmico da casa lindeira, ou seja, três materiais completamente distintos sem a devida manutenção com índices de retração, rugosidade e porosidade diferenciadas, causando fissuras pela ação da umidade nestes locais.



Figura 17 - Fissuras devido a infiltração de água pela algeroz do vizinho.

Fonte: Autores (2018).



Figura 18 - Localização da algeroz do vizinho.

Fonte: Autores (2018).

Através da Figura 19, podemos observar as diversas fissuras de mapeamento, movimentação térmica entre laje e alvenaria sem vigas de distribuição de cargas, que contribuíram para a umidade das paredes sul da residência, ou seja, as paredes do dormitório 1 e dormitório 2.



Figura 19 - Fissuras generalizadas na parede externa sul dos dormitórios 01 e 02.

Fonte: Autores (2018).

5 | CAUSAS, E CORREÇÃO DAS MANIFESTAÇÕES PATOLÓGICAS

Após a verificação inicial das patologias conforme descritas nos itens anteriores, procedemos para a vistoria do imóvel após a realização dos ensaios destrutivos, onde foi possível verificar que devido à presença constante de umidade nas alvenarias, as manifestações patológicas eram resultantes desta presença de água. Em algumas paredes da edificação, o processo de cura, ou seja, secagem da umidade na mesma em virtude da

face sul da edificação foi de 90 dias.

Para melhor compreensão, as prováveis causas e reparos das manifestações patológicas encontradas no imóvel estão resumidas na Tabela 1.

Manifestações Patológicas	Provável Causa	Provável Reparo
Eflorescências	Umidade constante, presença de sais solúveis presentes na alvenaria ou na água de assentamento.	Eliminação da infiltração, secagem ou restauração do revestimento, além do escoamento da superfície.
Umidade ascendente	Falhas no sistema de impermeabilização das fundações, e/ou solo úmido em contato com paredes não impermeabilizadas.	Completa remoção do revestimento afetado. Deve-se sanar todas as infiltrações. Renovação do revestimento e pintura.
Umidade descendente	Fissuras devido a pequenas movimentações estruturais, expansão da argamassa de assentamento por hidratação tardia do óxido de magnésio da cal, ou devido à presença de argilo-minerais expansivos.	Completa remoção do revestimento afetado. Após a hidratação completa da cal da argamassa de assentamento, deve-se sanar todas as infiltrações, todas as fissuras existentes na alvenaria através do uso de telas e grampos de aço ca-60, renovação do revestimento e pintura.
Bolor e mofo	Umidade constante e/ou falta de exposição ao sol.	Completa remoção do revestimento afetado. Deve-se sanar todas as infiltrações. Renovação do revestimento e pintura.
Fissuras mapeadas	Retração da argamassa	Completa remoção do revestimento afetado. E renovação do revestimento e da pintura.
Fissuras em esquadrias	Falta de vergas e contra vergas	Completa remoção do revestimento afetado. Se possível execução de vergas e contra vergas. Adicionar tela entre alvenarias e revestimento de argamassa. Renovação do revestimento e da pintura.
Fissuras horizontais	Variação térmica diária e ocorre nas áreas que recebem insolação constante e expansão da argamassa de assentamento.	Renovação do revestimento afetado, utilizando materiais que tenham capacidade de absorver movimentações, utilizando por exemplo revestimentos elásticos.

Tabela 1 - Manifestações patológicas - Causas e reparos.

Fonte: Autores (2022).

6 | CONCLUSÃO

As manifestações patológicas em revestimentos de argamassa na maioria das vezes ocorrem por fenômenos que fogem ao controle do usuário e que por muitas vezes são falhas

de projeto e execução dos serviços anteriores aos revestimentos argamassados. Como podemos observar ao longo deste trabalho, as manifestações patológicas de umidades foram as mais evidentes e causando estragos de grande monta a edificação, incluindo risco de saúde aos habitantes do imóvel, pois a combinação da falta de manutenção ao longo dos anos, com a escolha inadequada de materiais, no caso da pavimentação de carpete nos dormitórios, transformou a residência em um ambiente propício para a proliferação de fungos, mofo, bactérias e doenças respiratórias.

REFERÊNCIAS

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13281**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Requisitos. Rio de Janeiro, 2001. 3 p.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13529**: Revestimento de paredes e tetos de argamassas inorgânicas. Rio de Janeiro, 1995. 13 p.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13749**: Revestimento de Paredes e Tetos em Argamassas Inorgânicas - Especificação. Rio de Janeiro, 2013. 6 p.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15575-1**: Edificações Habitacionais - Desempenho Parte 1: Requisitos gerais. Rio de Janeiro, 2013. 52 p.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5674**: Manutenção de edificações - Procedimento. Rio de Janeiro, 1999. 6 p.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7200**: Execução de revestimento de paredes e tetos de argamassas inorgânicas - Procedimento. Rio de Janeiro, 1998. 13 p.

AZEREDO, Hélio Alves de. O Edifício e Seu Acabamento. São Paulo: Edgard Blücher, 2007. 192p.

BEATO SOBRINHO, Mario Marques. Estudo da Ocorrência de Fungos e da Permeabilidade em revestimentos de argamassa em habitações de interesse social - Estudo de caso na cidade de Pitangueira/SP. 2008. 91 p. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Civil) - Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR, 2008.

CAPORRINO, Cristina Furlan. **Patologia das anomalias em alvenarias e revestimentos argamassados**. Pini, São Paulo, 2015. 124 p.

IOSHIMOTO, E. Incidência de manifestações patológicas em edificações habitacionais. In: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT. **Tecnologia de edificações**. São Paulo: Pini, 1988.

MACIEL, L.L., BARROS, M.M.S.B., SABBATINI, F.H., 1998, **Recomendações para a execução de revestimentos de argamassa para paredes de vedação internas e exteriores e tetos**, São Paulo, SP.

MICHAELIS, Moderno Dicionário da Língua Portuguesa. Disponível em: < <https://michaelis.uol.com.br/moderno-portugues/busca/portugues-brasileiro/patologia/>>. Acesso em: 16 de março de 2020.

NAPPI, Sérgio C. B. Umidade em paredes. In: "Congresso Técnico-Científico de Engenharia Civil". Anais. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: 1995. V 4.

Pini, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2009.

SILVA, Adriano de Paula; JONOV, Cristiane Machado Parisi. Curso de Especialização em Construção Civil. 2019. 231 slides.

SILVA, Juliana Santos Guedes; FORTES, Adriano Silva. **Fissuração nas argamassas de revestimento em fachadas**. Salvador, 2010. 13 p.

SHIRAKAWA, M. A. et.al. Identificação de fungos em revestimentos de argamassa com bolor evidente. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS, Goiânia, 1995. Anais. Goiânia: SBTA, 1995. p.402-10.

SOUZA, Vicente Custodio Moreira de; RIPPER, Thomaz. **Patologia, recuperação e reforço de estruturas de concreto**. Pini, 1998. 257 p.

THOMAZ, Érico. Trincas em edifícios: causas, prevenção e recuperação. São Paulo.

VITÓRIO, Afonso. **Fundamentos da patologia das estruturas nas perícias de engenharia**. IBAPE, Recife, 2003.

YIN, Robert K. **Estudo de caso: planejamento e métodos**. Porto Alegre: Bookman, 2001.

SOBRE O ORGANIZADOR

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

ÍNDICE REMISSIVO

A

Adesivos 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77

Amazônia 106, 107, 113

Análise de imagens 1, 11, 12, 14, 16

Argamassa 115, 116, 117, 119, 120, 129, 130, 131

C

Compósitos poliméricos 50, 52, 56, 57, 63, 64, 110, 112, 113

D

Desfosforação de ferro-gusa 1, 17

Dessulfuração 18, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31

E

Epóxi 59, 65, 66, 67, 70, 71, 72, 73, 74, 75

F

Fator de dessulfuração 18, 20, 21, 24, 29, 30, 31

Fibras 34, 35, 36, 37, 38, 40, 41, 42, 44, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 61, 62, 63, 64, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114

Fluxantes 19

Fotocatálise 32, 37, 44, 46

Fotocromismo 32

Fratura 50, 54, 56, 62, 63

G

Guatteria schomburgkiana 106, 107, 112

H

Hibridização 50

J

Juntas coladas 65, 66, 71, 77

M

Madeira 95, 96, 97, 100, 101, 102, 106, 107, 108, 110, 112

Manifestações patológicas 115, 116, 117, 118, 120, 122, 128, 129, 130

P

Propriedades adesivas 65

Propriedades mecânicas 19, 50, 51, 52, 54, 55, 57, 58, 59, 62, 63, 64, 65, 76, 113

R

Revestimentos 115, 116, 117, 119, 120, 126, 127, 129, 130, 131, 132

S

Spin-coating 32, 33, 35, 36

T

Termodinâmica computacional 1, 3, 6, 8, 9, 14, 17, 18, 20, 21, 31

Trióxido de tungstênio 32

www.atenaeditora.com.br 

contato@atenaeditora.com.br 

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

www.facebook.com/atenaeditora.com.br 

Engenharia

& ciência dos materiais

www.atenaeditora.com.br 

contato@atenaeditora.com.br 

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

www.facebook.com/atenaeditora.com.br 



Engenharia & ciência dos materiais