



---

# ENGENHARIA NO SÉCULO XXI

Volume 6



Editora Poisson

Editora Poisson

# Engenharia no Século XXI

## Volume 6

1ª Edição

Belo Horizonte  
Poisson  
2019

**Editor Chefe:** Dr. Darly Fernando Andrade

**Conselho Editorial**

Dr. Antônio Artur de Souza – Universidade Federal de Minas Gerais

Msc. Davilson Eduardo Andrade

Dra. Elizângela de Jesus Oliveira – Universidade Federal do Amazonas

Msc. Fabiane dos Santos Toledo

Dr. José Eduardo Ferreira Lopes – Universidade Federal de Uberlândia

Dr. Otaviano Francisco Neves – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

Dr. Luiz Cláudio de Lima – Universidade FUMEC

Dr. Nelson Ferreira Filho – Faculdades Kennedy

Msc. Valdiney Alves de Oliveira – Universidade Federal de Uberlândia

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

**E57**

**Engenharia no Século XXI - Volume 6/  
Organização Editora Poisson - Belo  
Horizonte - MG: Poisson, 2019**

**Formato: PDF**

**ISBN: 978-85-7042-122-7**

**DOI: 10.5935/978-85-7042-122-7**

**Modo de acesso: World Wide Web**

**Inclui bibliografia**

**1. Engenharia 2. Educação.I. Título**

**CDD-620**

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

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

[contato@poisson.com.br](mailto:contato@poisson.com.br)

# SUMÁRIO

**Capítulo 1:** Estudo da viabilidade do comportamento mecânico e térmico de argamassas de cimento Portland com adição de Nanotubo de Carbono ..... 08

Silênia Priscila Lemes, Jorge Luis Palacios Felix

**Capítulo 2:** Associação de resíduos em formulações de massas para revestimentos: Uma alternativa viável ao descarte..... 19

Erik Alexander Cunha Ferreira, Fabio Jose Pinheiro Sousa, Carlos Alberto Paskocimas, José Elson Soares Filho, Rubens Maribondo do Nascimento

**Capítulo 3:** Formulação de massa cerâmica de argila com adição de fundente feldspato para fabricação de adoquim..... 27

Rodrigo dos Santos Galvão de Araujo, Diego Silva Ferreira, João Marcelo Pereira de Melo, Flávio Pessoa Avelino, Thiago de Sousa Araujo, Roberto Arruda Lima Soares, Henrique Miller Andrade Gomes, Marcelo Melo Viana

**Capítulo 4:** Análise do concreto auto adensável com 10% de cinza de casca de arroz e sílica ativa..... 34

Ludimilla da Silveira Ferreira, Fábio Henrique de Melo Ribeiro

**Capítulo 5:** Avaliação de sais solúveis da eflorescência em cerâmica vermelha com inserção do pó de despoeiramento..... 41

Fiana Gomes da Costa, Mário Andrean Macedo Castro, Danilo Silva Luz, Elias Fagury Neto, Adriano Alves Rabelo

**Capítulo 6:** Estudo de formulações para produção de revestimento cerâmico semi-grês a partir de matérias-primas encontradas no estado do Piauí com adição de pó de vidro..... 48

Flávio Pessoa Avelino, Marcelo Melo Viana, Rodrigo dos Santos Galvão de Araujo, Thiago de Sousa Araujo, João Marcelo Pereira de Melo, Henrique Miller Andrade Gomes, Roberto Arruda Lima Soares

**Capítulo 7:** Obtenção de cimento endodôntico radiopacificador a base de hidroxiapatita/ $N_2O_5$ ..... 56

Ítalo de Lima Farias, Polyana Tarciana Araújo dos Santos Leite, Adriano Lima da Silva, Hudson de Araújo Batista, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, Criseuda Maria Benício Barros

**Capítulo 8:** Cerâmicas magnéticas e sua aplicação como absorvedores de radiação eletromagnética: Uma revisão..... 79

Ítalo Nathan de Lira Lima, Sabrina Kelly Trajano Basilio, Elvia Leal, Ana Carla Campos Nascimento, Polyana Tarciana Araújo dos Santos, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

# SUMÁRIO

**Capítulo 9:** Análise das propriedades de compósitos de polipropileno com wollastonita em comparação ao talco..... 112

Leandro José dos Santos, Newton Haruo Saito, Edilene de Cássia Dutra Nunes

**Capítulo 10:** Análise do comportamento das propriedades adesivas de compósitos de matriz poliéster reforçado com pó de alumínio ..... 122

Anderson das Virgens Xavier, Marina Elizabeth Diass Altidis, Ana Cristina Ribeiro Veloso, Alessandra Gois Luciano de Azevedo, Wilson Luciano de Souza, Jaqueline Dias Altidis

**Capítulo 11:** Tinta condutora de baixo custo ..... 129

Bruno Rangel dos Santos, Lidiane Gomes da Silva, Matheus José da Silva, Demetrio Artur Werner Soares, Rossano Gimenez

**Capítulo 12:** Melhoria da resistência ao microdesgaste abrasivo do aço inoxidável austenítico AISI 304 através do tratamento termoquímico de carbonitreção a plasma..... 134

Pedro Elias Dambroz, Adonias Ribeiro Franco Jr.

**Capítulo 13:** Estudo do efeito de um tratamento térmico a 150°C por 4 horas sobre a resistência mecânica de uma liga Al-0,05% Cu-[0,35-0,45]% Fe-0,22% Zr ..... 155

Mauro Ângelo Oliveira de Alfaia, Gregory de Oliveira Miranda, Carlos Vinícius de Paes Santos, Aécio de Jesus Monteiro dos Santos, Natália Luiza Abucater Brum, José Maria do Vele Quaresma

**Capítulo 14:** Dimensionamento em pilares de seção I mistos de aço e concreto em via computacional..... 161

Cristiane Caroline Campos Lopes, Caroline Martins Calisto, Rafaela de Carvalho Saar, Hisashi Inoue

**Capítulo 15:** Obtenção, caracterização e utilização de fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> dopadas com tungstênio como fotocatalisadores..... 169

Luana Góes Soares da Silva

**Capítulo 16:** Uma nova metodologia para a caracterização de condições de contorno para análises estruturais em elementos finitos..... 179

Gustavo Borges Amorim, Rafael Raider Leoni, Anderson Moreira Heringer

**Capítulo 17:** Análise do comportamento dinâmico de superfícies convexas de aço ABNT/AISI 4340 e sua aplicabilidade em balística..... 188

Daniel Fonseca da Cunha, Alaelson Vieira Gomes, Achille Arantes Bassi, Rodrigo Felix de Araujo Cardoso, Leonardo Tabora Sandor, Luiz Paulo Mendonça Brandão

# SUMÁRIO

**Capítulo 18:** Correlação de ensaio de tração considerando os efeitos da taxa de deformação utilizando análises por elementos finitos..... 196

Alexandre Luís Marangoni, Ernesto Massaroppi Junior

**Capítulo 19:** Ferrita  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  sintetizada por reação de combustão e seu uso na biomedicina: Avaliação preliminar na imobilização da glicoseoxidase (GOX) ..... 205

Allana Layla Costa do Nascimento, Izabelle Lizziane Temóteo de Albuquerque, Raphael da Silva Eduardo, Marcelino Guedes Lima, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, Líbia Conrado de Sousa Oliveira

**Capítulo 20:** Eficiência de solventes orgânicos na dissolução do produto natural Norbixina..... 229

Eziel Cardoso da Silva, Marco Aurélio da Silva Coutinho, Antonio Zilverlan Germano Matos, Davi da Silva, Dihêgo Henrique Lima Damacena, Julianna de Sousa Santos

**Capítulo 21:** Quanto, um software para auxiliar a caracterização de imagens ..... 234

Angelus Giuseppe Pereira da Silva, Eglon Rhuan Salazar Guimarães, Edésio José Tenório de Melo, Laís Pessanha de Carvalho, Italo de Oliveira Matias

**Capítulo 22:** Determinação de parâmetros indicadores de qualidade da água no Rio Uberabinha-MG..... 242

Rodrigo de Almeida Oliveira Peixoto

**Capítulo 23:** Construções sustentáveis na construção civil e o compromisso socioambiental..... 250

Lucas Menezes de Farias, Jefferson Luiz Alves Marinho, Janeide Ferreira Alencar de Oliveira

**Capítulo 24:** Determinação da constante dielétrica de óleos vegetais através de medidas de capacitância..... 257

Gabriel Lima de Alencar, Gerson Anderson de Carvalho Lopes

# SUMÁRIO

**Capítulo 25:** Ignition Delay of Reactivity Controlled Compression Ignition (RCCI) for the Mixture of Diesel Fuel and Ethanol in a Rapid Compression Machine ..... 263

Juan Carlos Valdez Loaiza, Fernando Zegarra Sanchez, Oberdan Miguel Rodrigues de Souza, Sergio Leal Braga

**Autores** ..... 279

# Capítulo 1

## *Estudo da viabilidade do comportamento mecânico e térmico de argamassas de cimento Portland com adição de Nanotubo de Carbono*

*Silênia Priscila Lemes*

*Jorge Luis Palacios Felix*

**Resumo:** A nanotecnologia tem proporcionado inovações significativas na ciência e na engenharia. Um material novo que vem se destacando nessa área é o nanotubo de carbono (NTC). Há recentes pesquisas aplicadas a área da construção civil sobre os benefícios deste material às argamassas no desempenho de suas propriedades mecânicas e condutividade elétrica enquanto pouco estudo na condutividade térmica. Neste contexto, a presente pesquisa tem como objetivo analisar o comportamento mecânico e térmico de argamassas com adição de NTC. Os NTC foram adicionados às argamassas nos teores de 0,20%, 0,30% e 0,50% em relação à massa de cimento. Foram determinados o índice de consistência, densidade de massa e teor de ar incorporado. Para a avaliação das propriedades mecânicas, foram determinadas as resistências à tração na flexão, à compressão e absorção de água. As propriedades térmicas foram analisadas através de termogravimetria e condutividade térmica. As argamassas com adição, quando comparadas com a argamassa de referência, apresentaram melhorias nas propriedades de resistência à tração na flexão e absorção de água por imersão. Os resultados obtidos na resistência à compressão e nas propriedades térmicas não foram significativos, conforme análise estatística, fator como a dispersão dos NTC na matriz do cimento Portland pode ter influenciado estes resultados.

**Palavras-chave:** Nanotubo de carbono, argamassa, propriedades mecânicas, propriedades térmicas.



## 1 INTRODUÇÃO

Após grandes descobertas na área de materiais, de métodos construtivos e de tecnologia, o mundo científico busca resultados inovadores a partir de duas áreas recentes: a Nanociência e a Nanotecnologia (1). Pesquisas realizadas nas áreas de cimento e nanotecnologia têm demonstrado que algumas adições de nano compósito ao cimento permitem modificações importantes na sua microestrutura, o que proporciona a produção de argamassas e concretos mais resistentes, menos porosos e mais duráveis (2).

O nanotubo de carbono (NTC), é uma das mais novas descobertas neste meio, foram descobertos no início da década de 90 por Sumio Iijima, são macromoléculas de átomos de carbono em um arranjo hexagonal periódica com uma concha cilíndrica e caracterizada como nanotubos de parede única e os nanotubos de paredes múltiplas (3). A estrutura de um NTC de parede única pode ser conceituada envolvendo uma folha de grafeno em um cilindro transparente enquanto NTC de paredes múltiplas consiste em várias folhas de grafeno enrolado sobre si mesmas formando um tubo (4). Este material apresenta extraordinárias propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, propriedades de extrema importância para argamassas e concretos. Por se tratarem de partículas manométricas, os NTC também representam a possibilidade de um aumento da variabilidade granulométrica e conseqüente efeito filer na composição de argamassas, melhorando as propriedades mecânicas, difusidade térmica e diminuindo a porosidade, fatores que aumentam a durabilidade das argamassas e concretos (3).

A hipótese que gerou esta pesquisa foi a de verificar se a adição de nanotubos de carbono propicia efeitos benéficos às argamassas. O estudo inclui uma análise comparativa de argamassas fabricadas com cimento Portland de alta resistência inicial, levando-se em conta o desempenho mecânico e térmico das misturas elaboradas.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

De acordo com o objetivo proposto neste trabalho, foi desenvolvido um programa experimental buscando comparar mecanicamente e termicamente o desempenho de argamassas com e sem adição de nanotubo de carbono.

### 2.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados na confecção das argamassas consistem em: cimento Portland CP V-ARI de alta resistência inicial, areia natural média de origem quartzosa, água proveniente da rede pública, aditivo superplastificante com base de éter policarboxílico e nanotubo de carbono (NTC).

O nanotubos de carbono utilizado nesta pesquisa foi adquirido da empresa Timesnano, localizado na China. Trata-se de NTC de paredes múltiplas, conforme ilustra a Figura 1, sintetizados pelo método de deposição química a vapor ou também chamada CVD – Chemical Vapor Deposition. Comercialmente o produto é especificado com o nome de TNIM4.

Figura 1 - Nanotubo de carbono



Suas características e sua composição constam nas Tabela 1 e Tabela 2, respectivamente.

Tabela 1 – Caracterização do NTC

Propriedades do Nanotubo de Carbono	
Pureza (%)	90
Diâmetro Externo (nm)	10 a 30
Diâmetro Interno (nm)	5 a 10
Comprimento (µm)	10 a 30
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,1
Fator de Forma (L/d)	300 a 1000
Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	>140
Condutividade Elétrica (s/cm)	>100
Coloração	Preto

Fonte: Fabricante

Tabela 2 – Composição do produto

Composição					
Componentes	C	Al	Fe	Ni	S
Peso (%)	88,33	4,21	0,18	0,97	0,16

Fonte: Fabricante

## 2.2 DOSAGEM DAS ARGAMASSAS

Para o programa experimental foi fixado um traço de referência de argamassa (sem adição de NTC), para permitir a comparação deste com argamassas com adição de NTC. As dosagens estabelecidas seguem as prescrições da NBR 7215 (1997) (5), que estabelecem o traço de argamassa padrão, em peso, de 1:3 (cimento:areia) e relação água/cimento de 0,48. O teor de NTC utilizado foi de 0,25%, 0,30% e 0,50% e aditivo de 0,7% em relação à massa de cimento. A relação a/c foi fixada em 0,48 para todos os traços, para que a quantidade de água não interfira na futura comparação dos traços. O traço utilizado, bem como a porcentagem de nanotubo correspondente, podem ser visualizados na Tabela 3.

Tabela 3 – Nomenclatura das dosagens de argamassas

Nomenclatura	Cimento	Areia	NTC (%)	a/c	Aditivo (%)
AR (Referência)	1	3	-	0,48	0,7
AN25	1	3	0,25	0,48	0,7
AN30	1	3	0,30	0,48	0,7
AN50	1	3	0,50	0,48	0,7

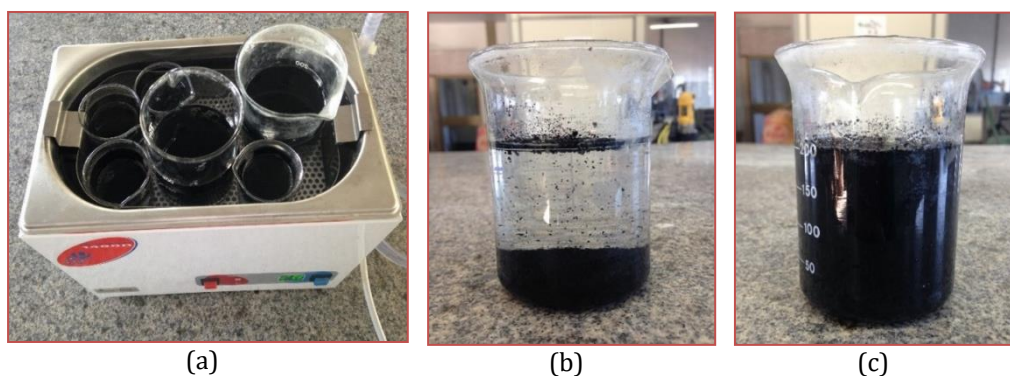
Fonte: Elaboração própria

### 2.3 MISTURA DAS ARGAMASSAS

Para a mistura da argamassa de referência (AR) seguiu-se as recomendações da NBR 7215 (1997) (5). Já para as argamassas com adição de NTC, é necessário que os nanotubos sejam adicionados às argamassas em forma de dispersão aquosa para aumentar sua eficiência. Para a dispersão dos nanotubos de carbono, foi utilizado um aparelho de ultrassom de imersão.

A metodologia e procedimentos de dispersão foi baseada nos estudos de Marcondes(2) e Borba(3), que consiste em adicionar água no equipamento e acondicionar béqueres com a solução a ser dispersa no seu interior. Primeiramente, é calculado a porcentagem de água, aditivo e NTC a ser utilizado na solução a ser dispersa. Após, mistura-se os componentes em um béquer, em seguida o béquer com a mistura foi colocado no aparelho de ultrassom de imersão (Figura 2a).

Figura 2 - Componentes e processos de dispersão da solução



O tempo de aplicação das ondas foi de 2 horas. A imagem da Figura 2 (b) apresenta o momento antes da realização do processo de dispersão e a imagem da Figura 2 (c), após as 2 horas do processo de dispersão. É possível notar que após o término da dispersão, a solução apresenta aspecto mais homogêneo. Após a dispersão da solução, os procedimentos para a produção das argamassas com NTC foram os mesmos utilizados nas argamassas de referência.

### 2.4 MOLDAGEM E CURA DOS CORPOS DE PROVA

Para a realização dos ensaios de resistência à tração na flexão e à compressão foram utilizados moldes prismáticos metálicos com as seguintes dimensões de (4x4x16) cm. A moldagem dos CP's foi realizada de acordo com os procedimentos estabelecidos pela NBR 13279 (2005) (6). Para o ensaio de absorção de água foram utilizados moldes cilíndricos com dimensões de (5x10) cm, de acordo com os procedimentos estabelecidos pela NBR 7215 (1997) (5). Para o desenvolvimento dos ensaios de condutividade térmica, foram moldadas placas com dimensões de (30x30x5) cm, o processo de moldagem utilizado, foram os mesmos para os corpos de prova prismáticos.

A desforma dos corpos de prova foram realizadas após 24 horas. Posteriormente, os corpos de provas foram curados em uma câmara úmida à temperatura de (23+/- 2) °C e umidade relativa do ar superior a 95%, conforme a NBR 5738 (2003) (7).

### 2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS

As argamassas foram caracterizadas no seu estado fresco, quanto ao índice de consistência e ao teor de ar incorporado, e estado endurecido, quanto a resistência à tração na flexão e à compressão, absorção de água por imersão, condutividade térmica e termogravimetria. A descrição da metodologia aplicada a cada ensaio encontra-se descrita nos itens subsequentes.

### 2.5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS NO ESTADO FRESCO

O índice de consistência das argamassas foi determinado segundo recomendações da NBR 13276 (2005) (8). O ensaio foi utilizado para avaliar a influência da incorporação dos nanotubos de carbono nas argamassas no estado fresco, portanto, a relação água/cimento foi fixada em 0,48 para não influenciar nos resultados.

Os teores de ar incorporado das argamassas foram determinados de acordo com NBR 13278 (2005) (9). Os resultados são referidos na forma de densidade de massa considerando o volume de vazios e densidade de massa teórica da argamassa, sem vazios.

### 2.5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS NO ESTADO ENDURECIDO

Os ensaios de resistência à tração na flexão e à compressão nas argamassas foram realizados de acordo com a NBR 13279 (2005) (6). Primeiramente, os corpos de prova foram rompidos a tração na flexão e, na sequência, fazendo-se o uso das suas metades, os mesmos foram rompidos à compressão axial. Os corpos de provas foram ensaiados nas idades de 7, 14 e 28 dias onde, foram rompidos 3 corpos de prova em cada idade.

A absorção de água das argamassas, foi obtido por meio de imersão, conforme NBR 9778 (2005) (10). Para a realização deste ensaio foram utilizados três corpos de prova para cada traço, ensaiados aos 28 dias. Visou obter com esse ensaio, um indicativo quanto à durabilidade das argamassas estudadas.

Na sequência foram determinadas algumas propriedades térmicas das argamassas como, condutividade térmica e análise termogravimétrica. O ensaio da condutividade térmica foi realizado de acordo com os procedimentos estabelecidos pela NBR 15220 (2003) (11). Foram ensaiadas três placas por traço, aos 28 dias de idade. Os valores da condutividade térmica foram obtidos com recurso a um aparelho do tipo Laser Comp modelo Fox 300, à temperatura de 20°C e 45°C. De maneira a auxiliar nas análises da condutividade térmica, as argamassas foram caracterizadas através das curvas de termogravimetria. Para a realização deste ensaio, foram coletadas amostras após os ensaios de compressão, na idade de 28 dias, e as mesmas foram moídas. A curva de TGA foi obtida utilizando equipamento, modelo TGA 50H acoplado com analisador térmico TA60WS, ambos da marca Shimadzu. As amostras de argamassa foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/min, iniciando na temperatura ambiente até atingir a temperatura de 1000 °C, em atmosfera de nitrogênio.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados de caracterização das argamassas no estado fresco e estado endurecido, encontram-se apresentados nas subseções a seguir.

### 3.1 ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA

A Tabela 4 apresenta os valores do índice de consistência das argamassas. Conforme o esperado, quanto maior a quantidade de finos proporcionados as argamassas, menor o índice de consistência e, por consequência, menor a sua trabalhabilidade.

Tabela 4 - Índice de consistência das argamassas

Traços	Relação a/c	Teor de Aditivo (%)	Índice de consistência (mm)
TRAÇO AR	0,48	0,70	248
TRAÇO AN25	0,48	0,70	236
TRAÇO AN30	0,48	0,70	232
TRAÇO AN50	0,48	0,70	226

A perda de consistência nas argamassas com incorporação de finos está ligada ao fato de que a quantidade de água e aditivo para amassamento permaneceu constante. Para manter a trabalhabilidade seria necessário aumentar o consumo de água ou aditivo devido à elevada superfície específica dos nanotubos de carbono. No entanto, neste trabalho optou-se por fixar a quantidade de água em 0,48 e de aditivo em 70% em todos os traços de argamassas.

### 3.2 DENSIDADE DE MASSA E TEOR DE AR INCORPORADO

Os resultados da densidade de massa e do teor de ar incorporado das argamassas estão apresentados na Tabela 5. Verifica-se que ocorre uma diminuição no valor da densidade de massa, conforme se adiciona nanotubo de carbono. Este material possui a granulometria mais fina que o cimento, preenchendo assim, os vazios entre o cimento.

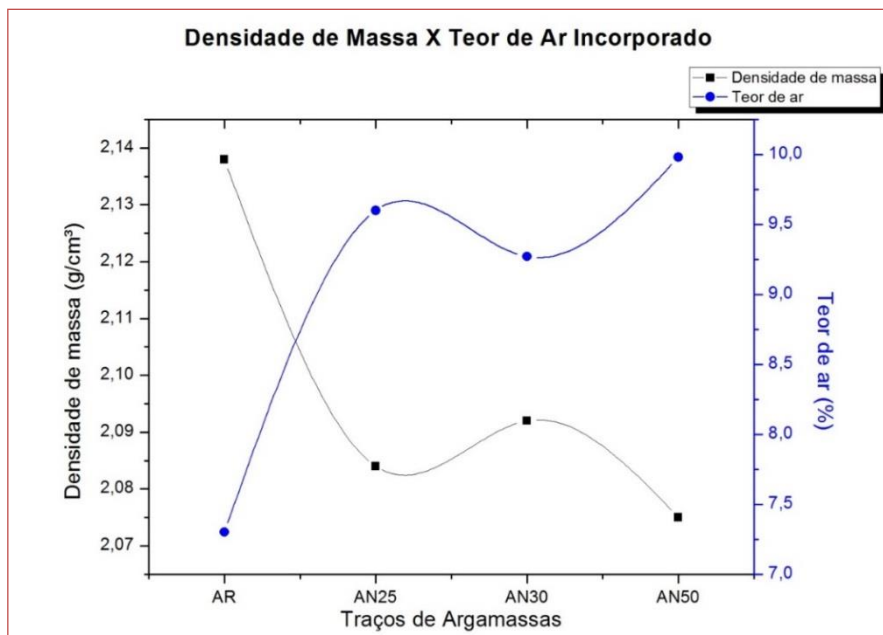
Tabela 5 - Densidade de massa das argamassas e teor de ar incorporado

Argamassas	AR	AN25	AN30	AN50
Densidade de massa (g/cm <sup>3</sup> )	2,138	2,084	2,092	2,075
Teor de Ar Incorporado (%)	7,30	9,60	9,27	9,98

Nota-se também, que conforme se adiciona maiores porcentagens de nanotubos de carbono às composições, obtém-se um maior percentual de teor de ar incorporado em relação à mistura sem nanotubo, o que já era igualmente esperado.

A Figura 3 compara os dados da densidade de massa e o teor de ar incorporado das argamassas, distribuídos em um histograma, para melhor ilustrar os resultados.

Figura 3 - Densidade de Massa X Teor de Ar Incorporado

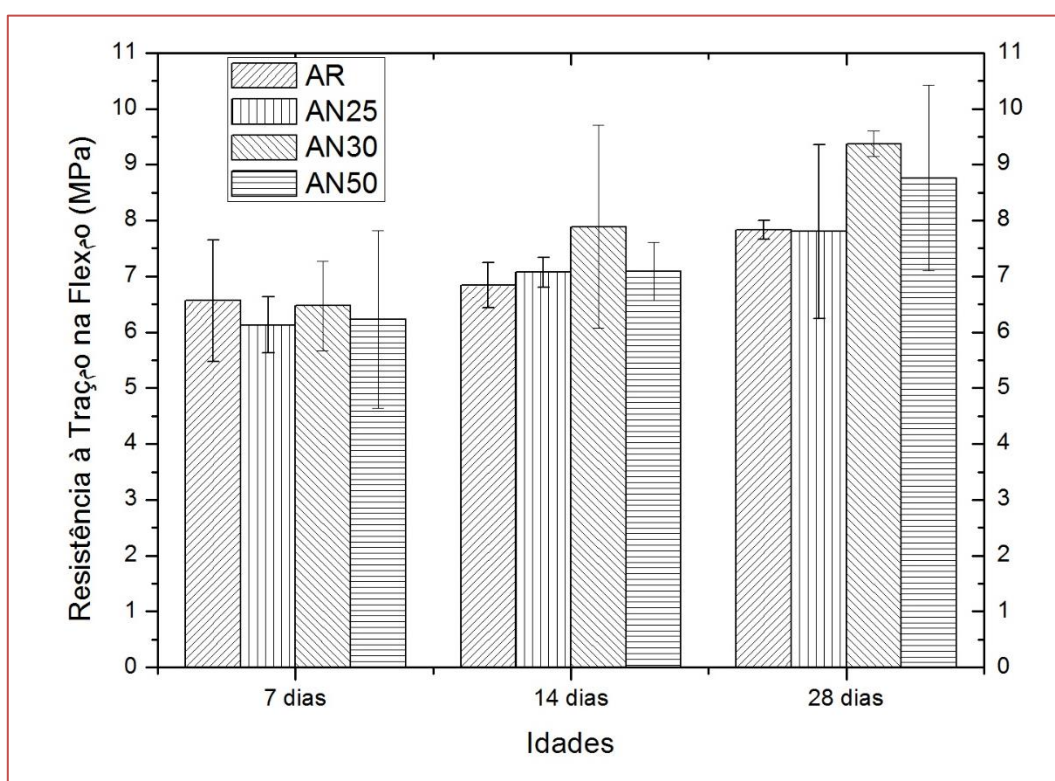


Observando a Figura 3, percebe-se que os resultados obtidos nessas duas propriedades das argamassas confirmam que existe uma relação inversamente proporcional entre a densidade de massa e o teor de ar incorporado, pois, quanto menor a densidade de massa, maior o teor de ar incorporado.

### 3.3 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO

Na Figura 4 são mostrados os dados da resistência média à tração na flexão, distribuídos em um histograma. Nota-se, a evolução da resistência à tração na flexão ao longo do tempo. Onde nas idades de 14 e 28 dias, as argamassas com nanotubos apresentaram valores superiores à de referência. Na idade de referência (28 dias), a amostra AN30 apresentou maior ganho de resistência à tração na flexão – em torno de 20%, seguida pela AN50, com aproximadamente 12%. Nesta idade, a resistência da argamassa AN25 foi praticamente igual à da amostra de referência.

Figura 4 - Resistência média à tração na flexão



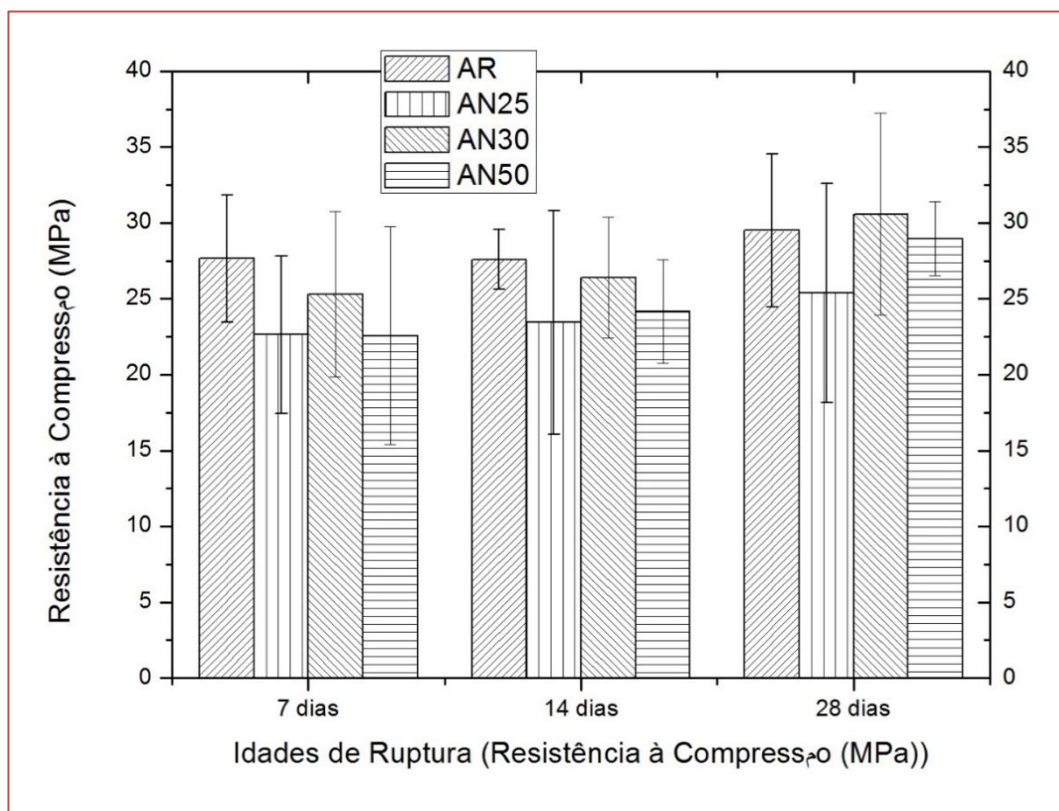
Portanto, a argamassa AN30, foi a que apresentou melhor desempenho nas idades estudadas. Reforçando assim, o indício apresentado por Melo (1), um faixa “ótima” para inserção de nanotubos em matrizes de cimento, faixa esta que deve estar próxima aos 0,30% de nanotubo. De acordo com análise estatística, houve diferença significativa na inclusão de NTC na argamassa de referência. Tal resultado corrobora a boa atuação dos nanotubos de carbono à tração, fazendo com que ocorra melhoria significativa no ponto mais fraco da argamassa, que é sua resistência à tração.

### 3.4 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Na Figura 5 são mostrados os dados da resistência média à compressão, distribuídos em um histograma. Ao analisar, é possível notar que, de maneira geral, a resistência das amostras com adição de NTC, nas idades estudadas, foram inferiores a amostra AR. Porém, de acordo com a análise estatística, não houve diferença significativa entre as misturas com NTC e a referência. Batiston (12), em sua pesquisa sobre incorporação de NTC em matriz de cimento Portland, ao realizar o ensaio de compressão, também não obteve diferença significativa entre as misturas com NTC e a referência, onde apresentaram um decréscimo na resistência quando se aumentou o teor de nanotubos, indicando que a maior concentração

de nanotubos reduz a dispersão e promove a heterogeneidade da matriz, propiciando a formação de zonas mais frágeis que facilitam a ruptura do material.

Figura 5 - Resistência média à Compressão



Ao comparar as amostras com adição de NTC, observa-se para todas as idades estudadas, que a mistura AN30, com 0,30% de adição, obteve o melhor desempenho. O bom resultado encontrado para o traço AN30 pode representar, assim como ocorreu na resistência à tração por flexão, que há uma faixa ideal de porcentagem de nanotubos a ser adicionado na matriz de cimento, para que haja melhorias significativas em suas propriedades.

### 3.5 ABSORÇÃO DE ÁGUA POR IMERSÃO

Os resultados médios da absorção de água, para os traços estudados, estão representados na Tabela 6. Onde, observa-se uma pequena melhora na propriedade para as argamassas com adição de NTC, chegando até 3,18% menor que a amostra de referência.

Tabela 6- Absorção de água das argamassas

Argamassas	AR	AN25	AN30	AN50
Absorção de água (%)	8,80	8,60	8,52	8,68

Marcondes(2) desenvolveu um estudo sobre absorção de concretos com adição de NTC, o autor realizou este mesmo ensaio e constatou que houve uma melhora nesta propriedade para as amostras com adições, o mesmo relatou que este fato pode estar relacionado ao aumento de poros capilares ou a uma melhora na distribuição dos poros, reduzindo a macro porosidade e aumentando a micro porosidade, devido ao nanotubo possuir uma granulometria mais fina que o cimento, ocasionando uma matriz cimentícia mais compacta. No entanto, para esta comprovação se faz necessário a realização de outros ensaios que não foram abordados nesta pesquisa, como ensaio de porosidade de mercúrio que é capaz de quantificar melhor o tamanho dos poros.

### 3.6 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Através do método fluxométrico foi determinado a condutividade térmica das argamassas com e sem adição de nanotubo de carbono, cujos valores constam na Tabela 7.

Tabela 7 - Condutividade Térmica das argamassas

Material	Condutividade Térmica ( $\lambda$ ) W/mK	% ganho/redução	Coefficiente de Variação (%)	Desvio Padrão (%)
AR	0,5407 $\pm$ 0,0272	-	2,385	0,013
AN25	0,5665 $\pm$ 0,0223	4,77	1,847	0,011
AN30	0,5652 $\pm$ 0,0232	4,53	1,877	0,011
AN50	0,5824 $\pm$ 0,0091	7,71	0,701	0,0041

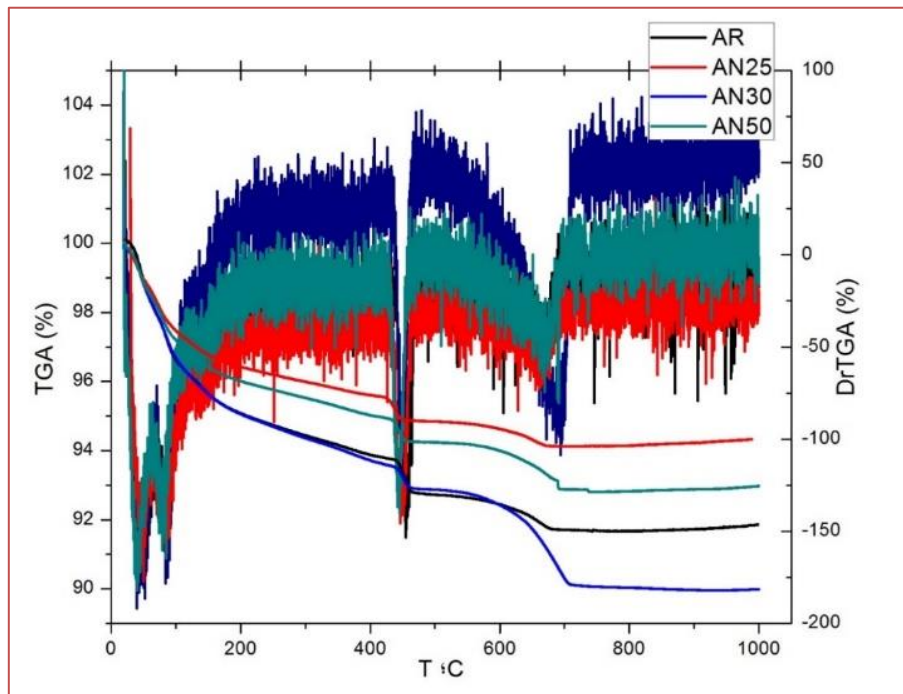
Nota-se que os resultados do ensaio de condutividade térmica para as argamassas com adição de NTC obtiveram valores superiores que a amostra de referência. Importante salientar que conforme se aumentou a porcentagem de NTC na argamassa, a condutividade térmica também aumentou, o que já era esperado. Porém, de acordo com análise estatística, não houve diferença significativa entre as amostras com adição de NTC e a amostra de referência. O fato de ser utilizado no máximo 0,50% de nanotubo de carbono em relação a massa de cimento, pode ter contribuído para que essa diferença da condutividade térmica não seja significativa.

### 3.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DAS ARGAMASSAS

A termogravimetria foi utilizada para verificar a estabilidade térmica e a degradação das argamassas. A Figura 6 apresenta o perfil das curvas das análises térmicas das argamassas com e sem adição de nanotubo de carbono. As curvas de TGA e DrTGA mostram reações típicas que ocorrem na matriz de cimento quando sujeita a um aumento de temperatura progressiva desde a temperatura ambiente até 1000 °C.



Figura 6 - Curvas de TGA e DrTGA das argamassas



Observa-se que as curvas termogravimétricas das argamassas apresentaram três principais picos endotérmicos. O primeiro pico ocorre entre a temperatura ambiente e aproximadamente 95°C, correspondendo a perda de massa na decomposição de alguns hidratos como silicato de cálcio (C-S-H) e etringita. O segundo pico situa-se entre 435 °C de 450 °C, essa perda corresponde à hidratação de um grupo de CH como a portlandita. Entre as faixas de temperatura de 650 °C e 700 °C, temos o terceiro pico, esta perda está associada a decomposição do carbonato de cálcio como calcita, quando o carbonato é aquecido, produz dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), também conhecido por gás carbônico. Ao comparar as curvas de TGA e DrTGA das argamassas com adição de NTC com a argamassa de referência, pode-se observar que praticamente não há diferença qualitativa entre as mesmas. Onde não foi possível identificar perda de massa correspondente ao NTC.

#### 4 CONCLUSÕES

As argamassas de cimento Portland com adição de nanotubos de carbono na porcentagem de 0,30%, foi a que apresentou melhor desempenho mecânico e térmico, entre as argamassas fabricadas, mostrando que as adições de nanotubos são eficientes no reforço de argamassas de cimento Portland. Podendo concluir também, que pode haver uma faixa ótima para incorporação de nano partículas nos compósitos a base de cimento Portland. No presente estudo esta faixa ficou entre 0,30% e 0,50% em relação ao cimento.

#### REFERÊNCIAS

- [1] MELO, V. S. Nanotecnologia aplicada ao concreto: efeito da mistura física de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009.
- [2] MARCONDES, C. G. N. Adição de nanotubos de carbono em concretos de cimento Portland – Absorção, permeabilidade, penetração de cloretos e propriedades mecânicas. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Construção Civil, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.
- [3] BORBA, A. P. B.; MATSUNAGA, A. S.; FRANZAK, L. R. Uso de nanotubos de carbono na confecção de argamassas de reparo: Efeito nas propriedades mecânicas e absorção de água. Trabalho de conclusão de curso – Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2013.
- [4] COLLINS, F.; LAMBERT, J.; DUAN, W. H. The influences of admixtures on dispersion, workability, and strength of carbon nanotube – OPC paste mixtures. *Cement & Concrete Composites*, v. 34, p. 201-207, 2012.

- [5] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão: NBR 7215. Rio de Janeiro, 1997.
- [6] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova: NBR 5738. Rio de Janeiro, 2003.
- [7] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência: NBR 13276. Rio de Janeiro, 2005.
- [8] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado: NBR 13278. Rio de Janeiro, 2005.
- [9] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão: NBR 13279. Rio de Janeiro, 2005.
- [10] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por imersão – Índice de vazios e massa específica: NBR 9778. Rio de Janeiro, 2005.
- [11] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Desempenho térmico de edificações – Parte 5: Medição da resistência térmica e da condutividade térmica pelo método fluximétrico: NBR 15220. Rio de Janeiro, 2003.
- [12] BATISTON, E. R. Incorporação de nanotubos de carbono em matriz de cimento Portland. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

# Capítulo 2

## *Associação de resíduos em formulações de massas para revestimentos: Uma alternativa viável ao descarte*

*Erik Alexander Cunha Ferreira*

*Fabio Jose Pinheiro Sousa*

*Carlos Alberto Paskocimas*

*José Elson Soares Filho*

*Rubens Maribondo do Nascimento*

**Resumo:** Os materiais da indústria cerâmica de revestimentos são naturalmente capazes de incorporar em suas formulações grandes volumes de resíduos, sendo uma alternativa viável e atraente do ponto de vista ecológico e mercadológico para o reaproveitamento de materiais descartados de processos industriais. Vários estudos atestam a viabilidade de incorporação de resíduos do setor de mineração em formulações de massas cerâmicas, entretanto, não é comum encontrar estudos que avaliam a adição de resíduos diversos empregados simultaneamente em formulações cerâmicas. Este trabalho produziu revestimentos cerâmicos obtidos por via húmida a partir de resíduos de gnaise, caulim e matérias-primas tradicionais do Rio Grande do Norte, e identificou a formação de fase mulita como estrutura do revestimento cerâmico por difração de raios-X, e caracterizou as propriedades tecnológicas de absorção de água, porosidade aparente, retração linear de queima e resistência mecânicas a flexão conforme NBR-13818.

**Palavra-chave:** Revestimentos cerâmicos, associação de resíduo, gnaise, caulim.

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria de revestimentos cerâmicos brasileira tem ocupado uma posição de destaque internacionalmente, com volumes de produção de 886 milhões de m<sup>2</sup> em 2012 e faturamento de 3,78 bilhões de R\$ em 2011[1]. Juntamente com o crescimento do mercado nacional de revestimentos cerâmicos impulsionado pela indústria de construção civil, houve um aumento na geração de rejeitos das indústrias de mineração e beneficiamento de matérias-primas, sem a existência, na maioria dos casos, de planos de gerenciamento de resíduos de forma eficiente por parte dos seus geradores, atitude que vai em sentido contrário com as políticas ambientais introduzidas na última década, onde as indústrias de acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos – Lei 12.305/2010 [2], tem a obrigação de levar em consideração nos seus projetos, considerações ecológicas e a responsabilidade de lidar com seus resíduos para que estejam em conformidade com normas de proteção ao meio ambiente.

O setor de mineração e beneficiamento apresenta elevada perda de material entre as diversas etapas que abrangem a extração até a entrega do produto final ao consumidor. O caulim, matéria-prima utilizada na produção de tintas, pigmentos, cosméticos e papel, apresenta perdas superiores 60% em peso de material entre extração e última etapa de refino [3,4]. Rochas como o gnaiss comum na aplicação de reforço para o concreto ou como rocha ornamental, pode apresentar perdas de até 40% da massa entre a extração, processo de cominuição ou acabamento e a entrega ao consumidor, gerando montanhas de resíduos que são usualmente descartados nas proximidades das jazidas [5].

O descarte desses resíduos incide na sociedade de forma negativa através de danos ao meio ambiente, a saúde das pessoas que residem próximo aos depósitos e através de custos de remoção de tratamento de resíduos descartados de forma inadequada [6]. Uma forma de lidar com essa problemática é concentrar esforços para reintegrar resíduos que apresentem potencial de reutilização para produção de materiais com aplicação comercial e obtendo assim uma redução do volume de rejeitos industriais que ocasionariam prejuízos ambientais e socioeconômicos resultantes da disposição inadequada durante os processos de produção.

Resíduos de caulim e gnaiss apresentam semelhanças físicas e químicas com as principais matérias-primas utilizadas nas formulações de revestimentos cerâmico. As massas cerâmicas para revestimentos são compostas por matérias-primas que se enquadram em três grupos principais, materiais argilosos ou argilominerais, cuja principal função é fornecer a plasticidade da massa verde, podendo também atuar como agente embranquecedor para facilitar a decoração como no caso do caulim [7], materiais refratários que possuem função estrutural [8] e os materiais fundentes, encontrados nos minerais ricos em feldspatos como as rochas de gnaiss, que aceleram a cinética de sinterização abaixando a temperatura de formação de fase vítrea e densificação do sinterizado [9].

Durante a sinterização, os óxidos fundentes alcalinos e alcalinos terrosos presentes nos minerais ricos em feldspatos como as rochas de gnaiss, fundem-se, formando uma fase vítrea que diminui de viscosidade com o aumento da temperatura e penetra nos poros existente na microestrutura através de forças capilares preenchendo-os, e aproximando e dissolvendo parcialmente partículas de quartzo refratárias presente na massa cerâmica, podendo formar a fase cristalina mulita, que dispersa na matriz vítrea acarretara em propriedade mecânica e refratariedade significativamente melhorada ao produto final [10]. As propriedades mecânicas melhoradas e o elevado grau de densificação proporcionado pela fase líquida resfriada, possui elevado valor comercial, sendo usualmente é encontrada nos porcelanatos, revestimento cerâmicos que requer maiores custos e controle no ciclo produtivo [11, 12, 13].

A incorporação desses resíduos ao processo produtivo traz benefícios tanto social, por retirar do meio ambiente um resíduo que se encontra na forma de pó fino facilmente disperso no ar e causador de doenças respiratórias [14, 15], quanto econômico, através dos benefícios fiscais proporcionados pelo setor público [16], aumento da competitividade industrial dos produtores de revestimentos ao utilizar resíduos como uma matéria-prima de menor valor agregado e maior valor mercadológico por ser ecologicamente sustentável. Proporcionando ganhos ao gerador de resíduos por encontrar mercado para um passivo gerador despesas de armazenamento e tratamento [17].

Apesar de estudos individuais que avaliam a incorporação de resíduo em massas cerâmicas, a incorporação de mais de um resíduo simultaneamente não é comum. Este trabalho utilizou, os resíduos de caulim e gnaiss como principais constituintes de uma formulação de massa de revestimento cerâmico com até 40% em massa de resíduo, na produção de massas cerâmicas por via úmida e sinterização em forno elétrico de escala laboratorial. Obtendo placas cerâmicas com elevado grau de densificação e boa resposta mecânica, ao nível de revestimentos cerâmicos do tipo porcelanato de acordo com a NBR-13.818 [18].

## 2 MATERIAIS E MÉTODO

### 2.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados são todos oriundos de jazidas do Rio Grande do Norte. A argila (AG) oriunda do município de Goianinha-RN possui elevada plasticidade e cor de queima clara devido ao baixo teor de óxido de ferro presente, enquanto ambos caulim (CL) e o resíduo de caulim (RC) foram fornecidos por indústria de beneficiamento do município de Equador-RN, feldspato (FL) e quartzo (QZ) fornecidos por indústria do município de Parelha-RN, e o resíduo de gnaiss (RG) fornecido por indústria de britagem do município de Macaíba-RN. Todos os materiais empregados foram utilizados passante em malha #200 Tyler (0,074mm) e caracterizados quimicamente através da espectrometria de fluorescência de raios-x (FRX) no equipamento S2 Ranger da Bruker.

O resíduo de gnaiss é oriundo da indústria de produção de britas, cascalhos e pedras ornamentais, gerado durante o processo de cominuição e beneficiamento das rochas e o resíduo de caulim é proveniente da última etapa do beneficiamento do caulim refinado, denominado pela indústria como borra de caulim ou siri. Embora ambos apresentarem granulometria fina, o material foi moído em moinhos de bola até ser completamente passante em malha #200, similarmente as matérias-primas fornecidas pela indústria.

A análise de FRX Tab.1, mostra que o RC apresenta uma relação alumina/sílica próxima da apresentada pelo caulim refinado, com teor de óxido de ferro abaixo de 1% e teor de K<sub>2</sub>O de 1,5%, o que conduz a formação de fase líquida de alta viscosidade ou transiente acima de 1100 °C, o que facilita o processo de sinterização e é desejável para a obtenção de produtos com propriedades físicas e mecânicas mais elevadas [19]. O RG por outro lado apresenta um elevado teor de óxidos fundentes alcalinos Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O e alcalinos terrosos CaO. A elevada concentração de K<sub>2</sub>O auxilia na formação de eutético em temperaturas menos elevadas, enquanto que o Na<sub>2</sub>O diminui a viscosidade da fase líquida, facilitando a sinterização e auxiliando na densificação em torno das partículas de fases cristalinas refratárias como a sílica.

Tabela 1: Fluorescência de raios-x em proporção de óxidos presentes nas matérias-primas e resíduos.

Óxidos presentes	Concentração em peso (%)					
	AG	CL	Fel	QZ	Resíduo de Gnaiss	Resíduo Caulim
SiO <sub>2</sub>	65,76	57,62	74,19	98,03	67,74	59,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,35	40,72	19,52	0,89	15,23	38,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,63	0,52	0,45	0,1	2,73	0,64
K <sub>2</sub> O	0,69	0,82	2,9	0,1	6,47	1,49
CaO	0,39	0,02	0,11	0,05	2,8	0,04
MgO	0,8	0,07	-	-	-	0,13
TiO <sub>2</sub>	0,82	0,04	0,05	-	0,42	0,05
Na <sub>2</sub> O	0,2	0,07	2,53	0,14	4	0,19
SO <sub>3</sub>	0,15	-	-	-	-	0,05
ZrO <sub>2</sub>	0,03	0,01	-	-	-	0,02
Cl	0,09	-	-	-	-	-
Outros	0,18	0,18	0,9	-	0,28	0,06

A partir da formulação de massa padrão (MP) desenvolvida exclusivamente com matérias-primas tradicionais, apresentado na Tabla 2, 4 formulações denominadas de F1, F2, F3 e F4 foram desenvolvidas substituindo 5% em peso de feldspato e caulim por resíduo RG e RC respectivamente, obtendo 10% de resíduo para formulação 1 (F1), 20% para formulação 2 (F2), 30% para formulação 3 (F3) e 40% para formulação 4 (F4).

Tabela 2: Formulações das massas cerâmicas.

Formulação	Concentração em peso (%)					
	AG	CL	Fel	QZ	Resíduo de Gnaisse	Resíduo de Caulim
MP	30	10	50	10	-	-
F1	30	5	45	10	5	5
F2	30	-	40	10	10	10
F3	25	-	35	10	15	15
F4	20	-	30	10	20	20

### 3 MÉTODO

Os pós passantes em malha #200, foram secos em estufa a 105°C por 24h e pesados sem humidade nas proporções de cada formulação em balança digital SHIMADZU AUY220 com 0,0001g de precisão. A mistura da massa de cada formulação foi realizada por via húmida na proporção de 60% em peso de sólidos e 40% em peso de água destilada para a barbotina, em moinho de 750 ml com carga de bolas 350g e aditivo de 0,05 mL de defloculante silicato de sódio por 2 h para produção da barbotina.

A barbotina homogeneizada foi seca em estufa a 105°C por 24h, e a massa seca foi desagregada em almofariz com pistilo até passante em malha #20 Tyler (0,833mm). As massas secas foram umedecidas e homogeneizadas com 8% em peso de água destilada com função de lubrificante entre partículas, simulando o processo de atomização industrial para melhor empacotamento, conformação e manuseio dos corpos de prova verde. Para cada formulação foram conformados 10 corpos de prova, a partir de 13 gramas de material em prensa hidráulica uniaxial de ação simples e matriz metálica de 60x20mm (SERVITECH CT-335) lubrificada com ácido oleico, com carga de compactação de 9T por 30s de permanência.

Os corpos de prova à verde foram secos em estufa sob temperatura de 105°C e pesada em intervalos de 30 minutos até obter-se variação de massa inferior a 0,1% e o excesso de água utilizada para conformação ser eliminado. Após secagem, os corpos de provas foram pesados em balança digital e as medidas geométricas foram tiradas com paquímetro digital de 0,01 mm de precisão. Os corpos de prova secos foram sinterizados em forno elétrico com taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura final de queima de 1250 °C e patamar de 20 minutos, com resfriamento natural até a temperatura ambiente.

As propriedades tecnológicas que classificam o revestimento cerâmico foram ensaiadas após a sinterização segundo a norma NBR-13818 através dos ensaios de absorção de água (AA) equação 1, porosidade aparente (PA) equação 2, retração linear de queima (RLq) equação 3 e tensão de ruptura à flexão (TRF). Para determinação de absorção de água, os corpos de prova sinterizados foram pesados após 24h de secagem em estufa a 105°C obtendo a massa seca, em seguida imersos em água destilada sob lâmina d'água de 8 cm por 24h. Após o tempo de imersão, a massa imersa de água foi obtido pelo método de balança hidrostática (método de Arquimedes), o excesso de água superficial foi removido com um pano de algodão umedecido conforme norma, e a massa saturada em água foi obtida em seguida.

$$\text{Equação 1:} \quad AA = \frac{(massa_{saturada} - massa_{seca})}{massa_{seca}} * 100$$

$$\text{Equação 2:} \quad PA = \frac{(massa_{saturada} - massa_{seca})}{(massa_{saturada} - massa_{imersa})} * 100$$

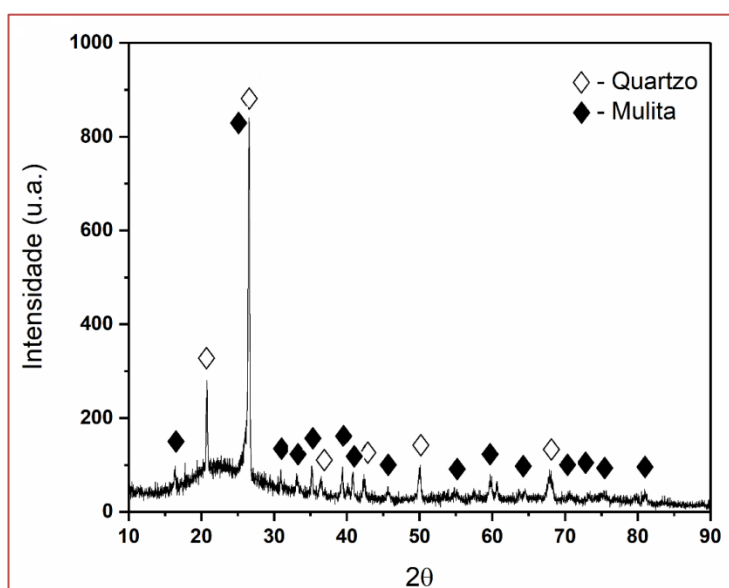
$$\text{Equação 3:} \quad RLq = \frac{(comprimento_{verde} - comprimento_{sinterizado})}{comprimento_{sinterizado}} * 100$$

A tensão de ruptura a flexão foi obtida pelo método de flexão em três pontos na máquina universal autograph Shimadzu AG-X 300kN com aplicação de carga e distância entre os apoios de acordo com a NBR-13818. Os difratogramas de raios-X das placas cerâmicas sinterizadas foram realizados no difratômetro Bruker D2 Phaser com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,54\text{\AA}$ ) em filtro de Ni, passo 0,02°, a 10mA e 30kV e detector Lynxeye.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

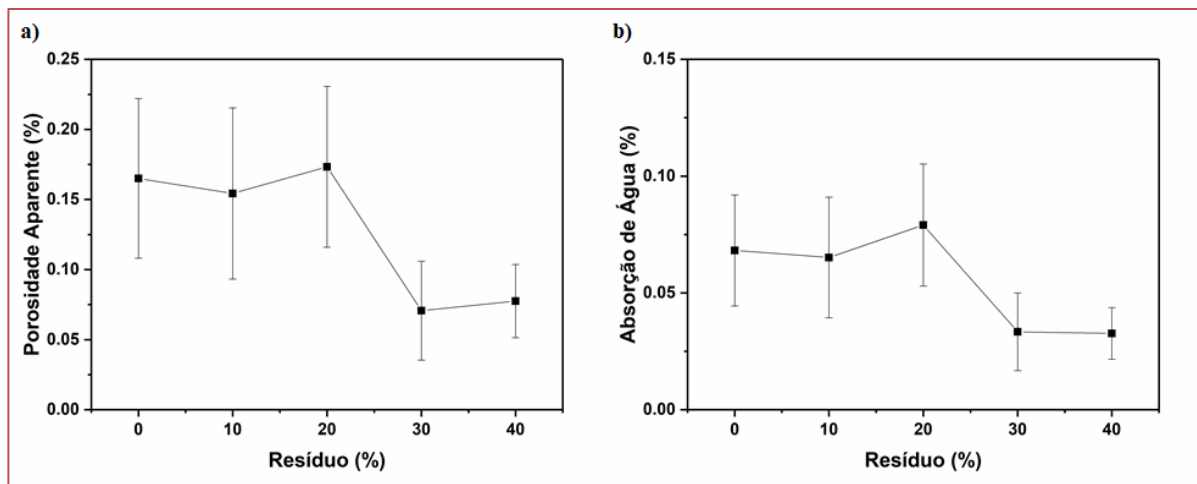
O difratograma de raios-X da formulação F4 sinterizada, é ilustrado na Figura 1, e foi verificado a estrutura cristalina do quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) de elevada refratariedade, que se manteve estável após o processo de sinterização a  $1250^\circ\text{C}$ , presente em todas as matérias-primas. A segunda estrutura encontrada é a mulita ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), formada a partir dos espinélios e silicatos aluminosos amorfos como consequência da formação da primeira fase líquida na temperatura de reação eutética da mistura dos óxidos de alcalinos terrosos ricos em  $\text{K}_2\text{O}$  presente na fase microclínio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), que reage com o  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eliminada da metacaulinita, transformando-se em mulita primária, que acima de  $1150^\circ\text{C}$  são preenchidos por íons alcalinos como os presentes na muscovita que favorece a cristalização da mulita secundária [19]. A caulinita presente no caulim e no RC, é um facilitador na formação da mulita, por fornecer alumina e quartzo em contato a nível atômico por ligações Al-O-Si [20]. Quando na presença de espinélios a estrutura Al-O-Si apresenta a estequiometria próxima da mulita, que ao aumentar a temperatura apresenta um aumento na difusão de curto alcance dos íons, nucleando mulita e deixando a metacaulinita rica em sílica devido ao consumo dos íons de alumínio.

Figura 1: Difratograma de raios-X da amostra sinterizada a partir da formulação com 40% de resíduos (F4).



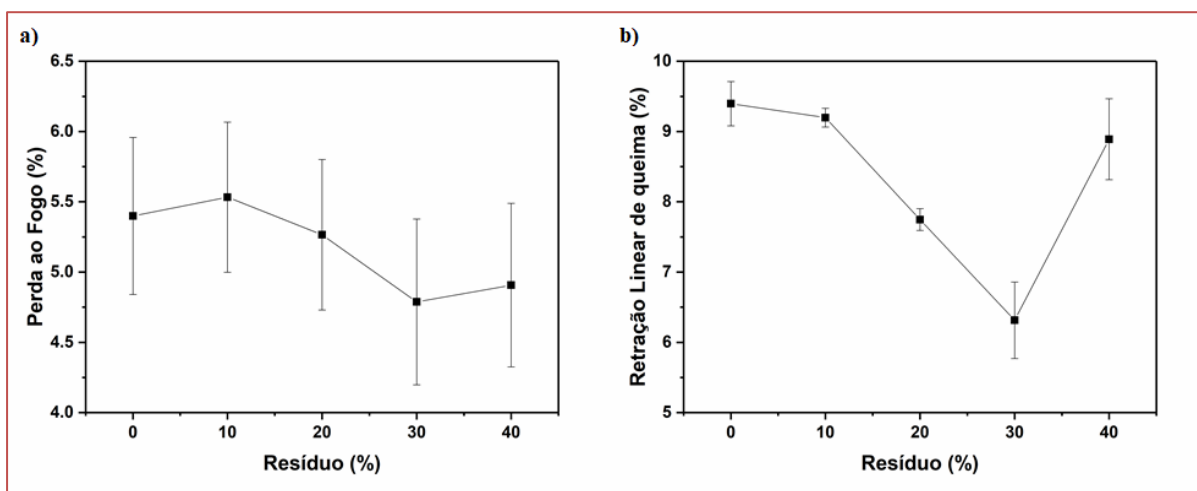
De acordo com a NBR-13818, placas cerâmicas com absorção de água inferior a 0,5% são classificadas como porcelanato de acordo com a NBR-13818, todas as formulações utilizando os resíduos apresentam desempenho de absorção (Figura 2 b), equivalente ou superior a massa padrão, classificando as formulações com resíduos como porcelanato para esta propriedade tecnológica. A porosidade aparente (Figura 2 a), quantifica o percentual de volume de poros abertos em relação ao volume total do corpo de prova, sendo útil para determinar o grau de sinterização superficial de peças cerâmicas e o percentual de densificação do material após a queima, está diretamente relacionada a capacidade de absorção de água do sinterizado. Os dados obtidos dos ensaios de absorção de água e porosidade aparente mostram maior densificação com o aumento do percentual de resíduos utilizados, com um ganho de desempenho destas propriedades para F3 e F4 justificado devido à maior concentração de óxidos fundentes nestas formulações, oriundos principalmente do resíduo de gnaiss, formando fase vítrea em menor temperatura e proporcionando mais tempo para densificação superficial.

Figura 2: Propriedades tecnológicas de a) porosidade aparente e b) absorção de água dos corpos de prova em função da concentração de resíduos.



A retração linear de queima está diretamente associada ao grau de sinterização da placa cerâmica, ocasionada pela diminuição dos poros no sinterizado, sendo influenciada principalmente pela temperatura de queima e pela composição química, na Figura 3 se observa que o comportamento de retração linear de queima está diretamente associada a perda ao fogo, pois a eliminação dos voláteis durante a queima, geralmente água de composição (OH), carbono livre e dióxido de carbono proveniente dos hidratados e dos carbonatos, gera a diminuição no volume de poros, e devido aos efeitos de atração capilar da fase líquida que preenche os poros, ocorre retração das placas cerâmicas.

Figura 3: Propriedades tecnológicas de a) perda ao fogo e b) retração linear de queima dos corpos de prova em função da concentração de resíduos.



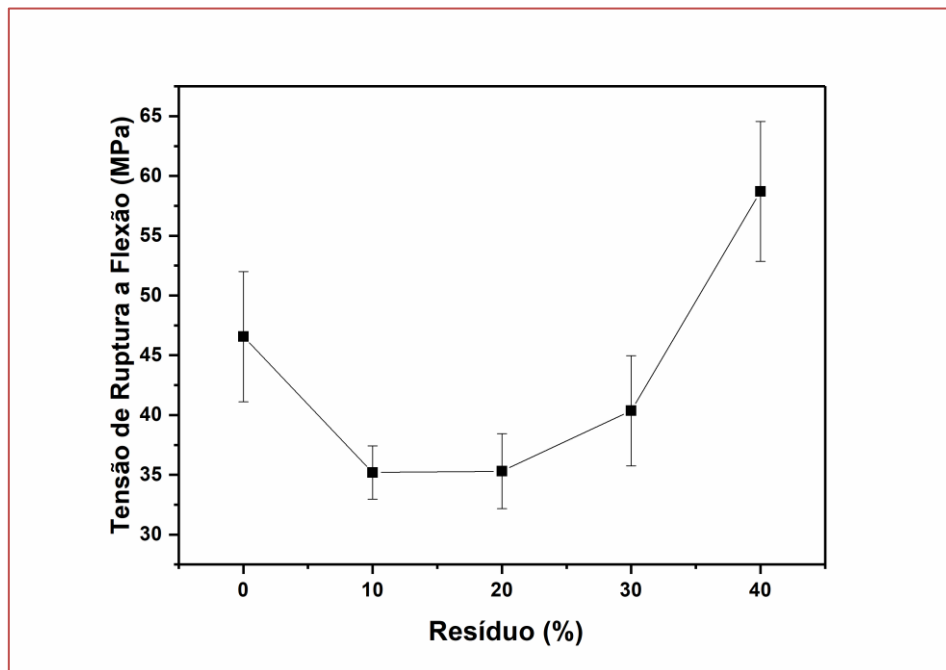
Os dados de PF e RLq mostram que os revestimentos tiveram menor variação dimensional e formação de gases durante a queima para as formulações F1, F2 e F3, com aumento de RLq e PF observado na F4. Entretanto a perda ao fogo das formulações não apresentaram variação significativa entre si, estando a retração da F4 diretamente relacionada à melhor sinterização devido ao efeito da fase líquida e densificação das placas cerâmicas sem aumento na formação de voláteis. Isto sugere um material com menos defeitos microestruturas e melhor resposta mecânica.

Apesar da retração significativa, as placas cerâmicas apresentaram retidão sem defeitos geométricos aparente, possibilitando o ensaio de TRF. A melhora significativa no comportamento mecânico da F4, pode ser justificada pela diminuição da porosidade causada pelo efeito capilar da fase líquida formada pelos óxidos alcalinos sobre as partículas refratárias, gerando maior RLq, densificação e redução dos defeitos



microestruturais e cristalização da fase mullita, de característica refrataria, com alta resistência mecânica, boa resistência ao choque térmico, a erosão e ao ataque químico [21].

Figura 4: Tensão de ruptura a flexão em três pontos em função da concentração de resíduos.



## 5 CONCLUSÃO

As análises tecnológicas realizadas conforme a norma vigente, demonstram a viabilidade do emprego simultâneo dos resíduos de gnaiss e caulim em formulações de revestimentos cerâmicos com alto desempenho mecânico semelhante aos porcelanatos. Os ganhos significativos de desempenho com o emprego de 40% em peso de resíduos caracteriza o material como uma alternativa viável ao descarte de resíduos geradores de grande volume de material como no caso dos resíduos de gnaiss e caulim. Observa-se, portanto um consequente potencial de diminuição de custos das indústrias envolvidas no processo através da diminuição do passivo das empresas geradoras dos resíduos e do consumo de matérias-primas da indústria de revestimentos cerâmicos. Assim, o elevado grau de densificação ainda sugere a possibilidade de diminuição da temperatura de sinterização e de aperfeiçoamento do ciclo de queima, para melhor eficiência energética na produção, proporcionando maiores ganhos econômicos e ambientais.

## REFERÊNCIAS

- [1] Menegazzo, A.P.M. et al. Grês Porcelanato Parte I: uma abordagem mercadológica. *Cerâmica Industrial*, v. 5, n. 5, p. 7-10, 2000;
- [2] Brasil. Decreto-lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Política Nacional dos Resíduos Sólidos, Brasília, DF, ago 2010;
- [3] Romualdo, R. et al. Atividade pozolânica dos resíduos do beneficiamento do caulim para uso em argamassas para alvenaria. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, DEAg/UFCG, v. 13, n. 6, p. 795-801, Campina Grande/PB, 2009;
- [4] Cabral, E.S. et al. Impactos ambientais: uma abordagem das atividades de beneficiamento de caulim na região Borborema/Seridó na Paraíba. *Centro Científico Conhecer, Enciclopédia Biosfera*, v. 5, n. 8, Goiânia, 2009;
- [5] Menezes, R. R. et al. Análise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos. *Cerâmica*, 53, p 192-199, 2007;
- [6] Dutra, R. P. S. et al. Avaliação da potencialidade de argilas do Rio Grande do Norte - Brasil. *Cerâmica Industrial*, v. 22, n. 2, p. 42-46, 2006;

- [7] Formiga, F. L. et al. Uso da Técnica de Dilatometria no Estudo do Efeito da Adição de Resíduo de Caulim na Massa de Porcelanato. *Cerâmica Industrial*, v. 13, n. 6, p. 38-42, 2008;
- [8] Restrepo, J. J. et al. Controle de Deformação Piroplástica em Massas de Porcelanas Triaxiais usando a Análise Dilatométrica. *Cerâmica Industrial*, v. 8, n. 4, p. 37-48, 2003;
- [9] Castro, R. J. S. et al. Estudo do Efeito do Feldspato e Resíduo de Caulim na Produção de Revestimento Cerâmico. *Cerâmica Industrial*, v. 20, n. 1, p. 30-36, 2015;
- [10] Ereno, D. Requite sobre a matéria-prima: Indústria paulista de revestimentos conquista qualidade com inovações nos processos e esmaltes especiais. *Revista Pesquisa Fapesp*, ed. 168, fevereiro de 2010;
- [11] Heck, C.E. Grês Porcelanato. *Cerâmica Industrial*, v. 1, n. 4/5 p. 21-24, 1996;
- [12] Alvesa, H. J. et al. Microestrutura Porosa do Porcelanato Polido – Parte 1: efeito do Tamanho de Partículas da Massa sobre o Manchamento. *Cerâmica Industrial*, v.18 n. 2, p. 26-31, 2013;
- [13] Magalhães, M. et al. Efeitos do Ciclo de Queima sobre as Temperaturas de Mínima Absorção de Água e Máxima Densificação de Porcelanatos. *Cerâmica Industrial*, v. 19, n. 2, p. 20-25, 2014;
- [14] Arbex, M.A. et al. A poluição do ar e o sistema respiratório. *Jornal Brasileiro de Pneumologia*, v. 38, n. 5, p. 645-655, 2012;
- [15] World Health Organization. *Global health risks. Mortality and burden of disease attributable to selected major risks*. Geneva: World Health Organization; 2009;
- [16] Brasil. Congresso. Senado. Projeto de lei 2101/2011, de 24 de agosto de 2011. Dispõe sobre incentivo fiscal para o setor produtivo, para adequação ambiental em seu processo de produção e descarte, Brasília, DF, 24 ago 2011;
- [17] Souza, S.F. Logística Reversa: Oportunidades para redução de custos em decorrência da evolução do fator ecológico. *Revista Terceiro Setor*. v. 3, n. 1, p. 29-39, 2009;
- [18] ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR-13818: Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, RJ, 1984;
- [19] Moraes, M.L.V.N. Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de piso Cerâmico tipo porcelanato. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 111p., 2007;
- [20] Bernardin, A.M. Evolução microestrutural de porcelanas brandas de queima rápida. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 181p., 2006.
- [21] Rodriguez, A.M. et al. Propriedades de Matérias-primas Seleccionadas para a Produção de Grês Porcelanato. *Cerâmica Industrial*, v. 9 n. 1 p. 35-43, 2004.

# Capítulo 3

## *Formulação de massa cerâmica de argila com adição de fundente feldspato para fabricação de adoquim*

*Rodrigo dos Santos Galvão de Araújo*

*Diego Silva Ferreira*

*João Marcelo Pereira de Melo*

*Flávio Pessoa Avelino*

*Thiago de Sousa Araújo*

*Roberto Arruda Lima Soares*

*Henrique Miller Andrade Gomes*

*Marcelo Melo Viana*

**Resumo:** Adoquim é um piso intertravado a base de argila, além de um grande potencial estético, o mesmo possui dimensões que facilitam a instalação e contribuem para uma boa distribuição das cargas impostas. Neste estudo, o adoquim foi confeccionado a partir da queima de massa cerâmica de argila vermelha com adição do fundente feldspato. Inicialmente, as matérias-primas foram submetidas a ensaios de caracterização física, química e mineralógica. Corpos-de-prova foram preparados por prensagem uniaxial e queimados em forno tipo mufla. As propriedades tecnológicas avaliadas foram: absorção de água, retração linear e resistência à compressão. A análise microestrutural das composições foi feita por microscopia eletrônica de varredura. Relacionando as propriedades tecnológicas encontradas no estudo com as Normas brasileiras que se referem a piso intertravado de concreto e as Normas internacionais que se referem ao adoquim, a massa cerâmica com adição do fundente feldspato apresenta propriedades viáveis para produção de adoquim para tráfego intermediário.

**Palavras-chave:** adoquim, argila, cerâmica vermelha, fundente, feldspato.

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui um grande potencial no ramo ceramista, contando com cerca de 6.903 empresas, é responsável por gerar emprego para 293 mil trabalhadores de forma direta e 900 mil de forma indireta, gerando um faturamento anual de 18 bilhões, segundo última pesquisa oficial do IBGE. No nordeste encontram-se empresas enquadradas no setor de cerâmicas vermelhas. Neste trabalho, a ênfase será dada ao estado do Piauí, fonte das matérias-primas empregadas nessa pesquisa.

Os solos do Piauí se originam da decomposição de rochas sedimentares da Bacia Maranhão-Piauí, como o quartzo, argilas, silte e outras, e de rochas referidas ao Pré-Cambriano, cita-se biotita, anfíbolito, gnaisses, granito, dentre outras. (9)

O Piauí apresenta grande capacidade de produção de matérias provenientes de cerâmicas vermelha. Devida sua vasta variedade de matérias-primas, além da abundância de material argiloso, o Piauí se mostra um estado capaz de produzir materiais de grande qualidade e com forte potencial para exportação. Hoje o estado produz basicamente tijolos, telhas e blocos cerâmicos. Porém, em pesquisas realizadas pelo o Instituto Federal do Piauí – IFPI com o setor ceramista, um material ainda não confeccionado por nenhuma cerâmica local, gera interesse por parte dos empresários. Esse material é o adoquim, piso intertravado, confeccionado a partir de massa argilosa, já difundido e normatizado em outros países como Estados Unidos e Colômbia.

O adoquim é um piso que, além de uma boa resistência, possui grande valor estético, devido as suas cores e variadas formas de arranjos. Neste trabalho, para a formulação do piso, foi utilizada massa cerâmica de argila industrial com adição de feldspato, que atua como fundente durante o processo produtivo. Essa pesquisa tem por objetivo formular massa cerâmica com argilas presentes na região de estudo para produção de adoquim observando o efeito da adição de feldspato.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho foram utilizadas como matérias-primas: argila e feldspato. A argila foi adquirida em uma fábrica de telhas prensadas, proveniente da região de Teresina, capital do Piauí, e feldspato coletado na cidade de Paulistana-PI, município a 462 km da capital.

As matérias-primas foram secas em estufa a 110°C por um período de 24h, após a secagem, as amostras foram desagregadas, separadamente, com pilão manual e peneiradas em 40 mesh para ensaios de caracterização e preparação das composições.

Por Fluorescência de raios X em equipamento da marca Panalytical, modelo Epsilon 3 XL, foi obtida a composição química dos materiais. A análise das fases cristalinas foi feita por difração de raios X (DRX) em difratômetro Panalytical operando com radiação Cu-K e varredura 2 $\theta$  de 5 a 60°. A distribuição de tamanho de partícula das matérias-primas foi obtida por método de peneiramento e sedimentação por gravimetria.

As matérias-primas, após secagem e desagregação, como já citadas, foram pesadas em balança analítica com sensibilidade de 0,01g, dosada e homogeneizadas. O processo deu origem a duas formulações com as seguintes codificações: MB e MB+F, conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Composições estudadas (% em peso)

Formulações	Percentual mássico	
	Argila industrial	Feldspato
Mb	100%	0%
Mb+f	90%	10%

As formulações foram umidificadas com 10% de água e em seguida granuladas em peneira ABNT n<sup>o</sup> 40. Após foram acondicionadas em sacos plásticos devidamente codificados, transcorridos 24h de descanso das formulações o pó granulado foi separado em porções de 4 Kg sendo confeccionados 6 réplicas de cada formulação com as dimensões de (250x125x80)mm<sup>3</sup>, por prensagem uniaxial, utilizando-se uma prensa manual mecânica da Verde Equipamentos. Os corpos-de-prova obtidos foram submetidos à secagem em estufa elétrica a 110 °C por um período de 24h e, posteriormente, queimados em um forno elétrico JUNG modelo LF 10014, na temperatura de 1.000 °C, com taxa de aquecimento fixada em 2 °C/min até a

temperatura final e o tempo de patamar foi fixado em 90 min. Os corpos-de-prova queimados foram avaliados em suas propriedades tecnológicas de Retração Linear de queima (RL), Absorção de Água (AA) e Tensão de ruptura à compressão axial. A análise microestrutural foi realizada através da avaliação da textura do material por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Shimadzu, modelo SSX-550.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX):

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. (6)

As amostras das matérias-primas foram analisadas por Difração de Raios X (DRX), a fim de observar a mineralogia dos materiais. A tabela 2 mostra os percentuais dos picos mineralógicos encontrados nas matérias-primas.

A amostra da argila industrial apresenta picos de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), caulinita ( $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ) e muscovita ( $(\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2)$ ). A análise mineralógica racional demonstra que a argila industrial é classificada com caulínica.

O quartzo desempenha uma função muito importante, pois é um regulador da plasticidade da massa, facilita a etapa de secagem e a saída de gases durante a queima, garante a estabilidade das peças, ajuda a viscosidade da fase líquida formada durante a queima e o coeficiente de expansão térmica. (13) A caulinita funciona como regulador de equilíbrio das reações durante a fase de vitrificação da massa cerâmica, pelo seu alto teor de óxido de alumínio. Já a muscovita atua como fundente em altas temperaturas.

Tabela 2 – Análise mineralógica racional (%)

MATÉRIAS PRIMAS	Quartzo	Caulinita	Muscovita	Ortoclásio
ARGILA INDUSTRIAL	35,81	29,63	34,56	-
FELDSPATO	16,00	-	-	84,00

Já a análise do feldspato, observa-se os picos predominantes de Ortoclásio ( $(\text{KAlSi}_3\text{O}_8)$ ) e Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ). O alto teor de ortoclásio demonstra um bom grau de pureza do feldspato, esse mineral atua como fundente, fonte do álcali potássio, que, quando fundido, contribui para formação da fase vítrea, diminuindo a formação de vazios e, conseqüentemente, aumentando a resistência do material cerâmico. O quartzo, por sua vez, influenciará na plasticidade da massa e contribuirá para a estruturação do bloco.

#### 3.2 ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX):

A fluorescência de raios X traz as composições químicas das matérias-primas estudadas, mostrando o percentual de óxidos encontrados em cada amostra, conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química das amostras (% em peso)

Amostra	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MgO}$	Outros	PF
ARGILA INDUSTRIAL	61,15	23,69	6,81	0,78	2,79	1,04	2,64	0,07	1,03
FELDSPATO	67,88	15,04	1,50	2,12	12,39	0,14	0,02	0,91	0,00

A argila industrial apresenta alto teor de óxido de silício (61,15%) que corrobora com os picos de quartzo observados no DRX, trazendo à massa uma estabilidade em relação à retração de secagem e queima. A relação silício/alumina é de 2,6 que é uma possível evidência da presença de sílica livre, que diminuirá a plasticidade do material. O alto teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  evidencia, mais uma vez, que a argila é classificada como

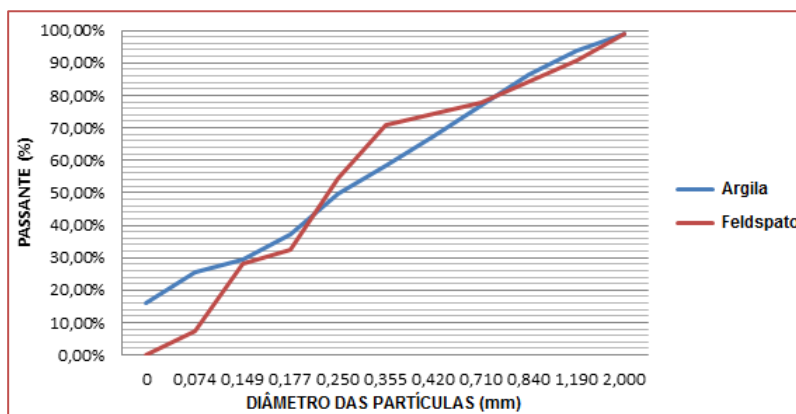
caulinítica. O percentual de 6,81% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é responsável pela cor avermelhada do material após a queima.

Os percentuais dos óxidos presentes no feldspato trazem características comuns a esse tipo de mineral. O alto teor de K<sub>2</sub>O (12,39%) é responsável pela a característica fundente do feldspato e forma, junto com outros elementos, o ortoclásio. Outro ponto a ser observado é o baixo percentual de óxido férrico (1,50%) que traz uma coloração menos avermelhada ao material sinterizado. O alto teor de óxido de silício (67,88%) já era esperado devido aos picos observados no DRX.

### 3.3 ENSAIO GRANULOMÉTRICO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As duas amostras passaram por ensaio granulométrico a fim de identificar o tamanho dos grãos do material. Conforme a figura 1, pode-se observar que a argila industrial apresenta uma maior concentração de partículas finas se comparado com o feldspato. Os grãos menores ajudarão com um melhor empacotamento das partículas, deixando o material mais denso. A baixa granulometria também influenciará na temperatura de sinterização de forma positiva, podendo alcançar uma boa queima em temperaturas mais baixas.

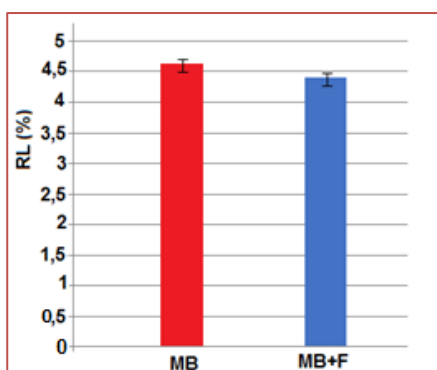
Figura 1 – Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas.



### 3.4 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS

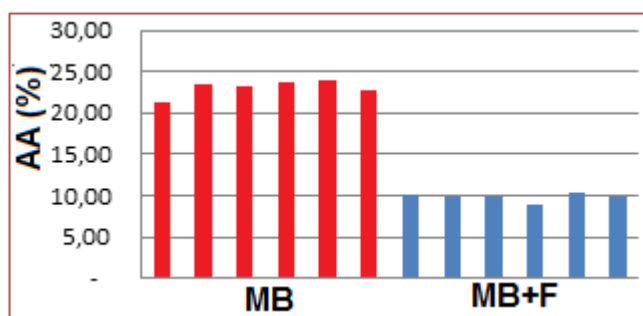
Ao analisar os corpos de prova em relação à retração a queima (figura 2), nota-se que, apesar de ambas as formulações apresentarem um percentual de retração a queima aceitável, a amostra contendo feldspato teve uma menor retração, isso já era esperado tendo em vista que a granulometria do feldspato apresentou grãos maiores que a argila, trazendo assim uma estabilidade à queima. Isso mostra um bom controle dimensional das peças produzidas.

Figura 2 – Retração linear de queima.



Em relação à absorção de água, figura 3, a norma colombiana NTC 3829 leva em consideração o tipo de exposição de abrasão que o adoqueim irá sofrer. Os corpos de prova contendo apenas argila industrial MB apresentaram uma absorção de água média de 23,05%, considerada alta, enquadrando o corpo de prova ao adoqueim do Tipo III – adoqueim exposto à baixa abrasão, já os corpos de prova com feldspato MB+F apresentaram uma absorção de água menor, média de 9,83%, deixando o adoqueim disponível para os três tipos de trafego - em relação à absorção de água máxima.

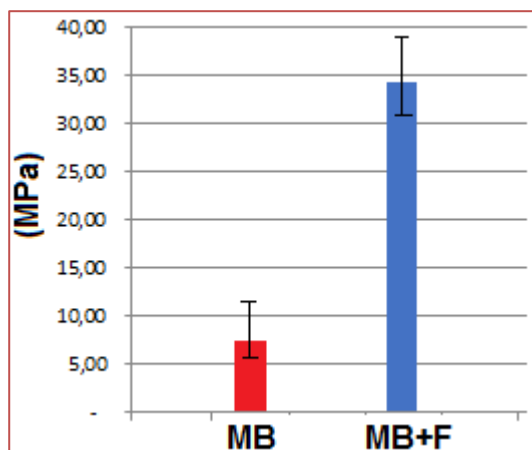
Figura 3 – Absorção de água



A baixa absorção de água observada nos corpos de prova MB+F já era esperada devido à presença do alto teor de óxido fundente (K<sub>2</sub>O) evidenciado no FRX, trazendo um aumento na fase vítrea e diminuindo os vazios presentes no material.

No que se refere à resistência a compressão, figura 4, os corpos de prova sem o feldspato, apresentam resistência bastante baixa, uma média de 7,52Mpa, não se enquadrando a nenhum tipo de tráfego segundo a NTC 3829, já os corpos de prova com adição de feldspato alcançaram resistência média de 34,38Mpa, enquadrando-se ao adoqueim do Tipo II – adoqueim expostos à abrasão intermediária. (10)

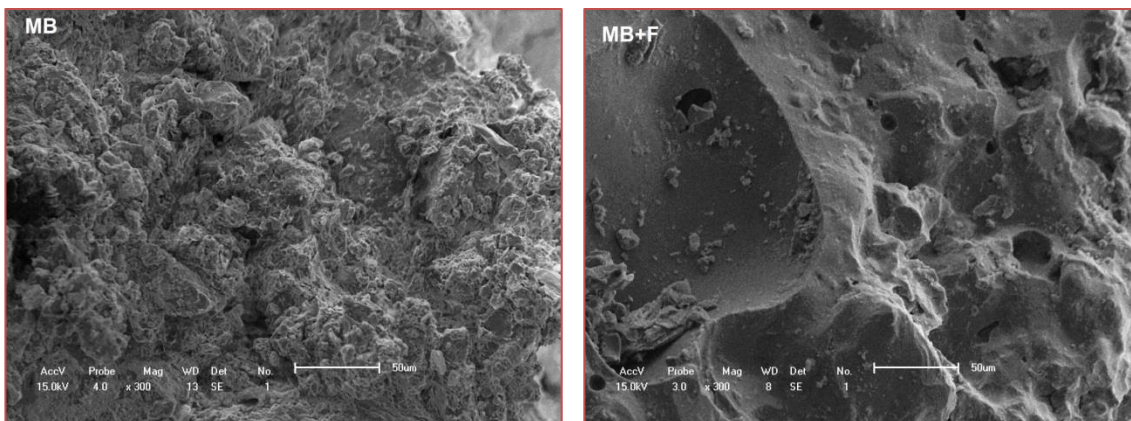
Figura 4 – Tensão de ruptura a compressão axial



### 3.5 MICROESTRUTURA

A análise microestrutural das amostras é capaz de demonstrar de forma visual o efeito da incorporação de feldspato à massa básica (figura 5). Na figura está a imagem do corpo de prova contendo apenas argila - MB, nela observa-se uma superfície de fratura bastante grosseira, com defeitos como trincas, vazios e pequenos poros, estes defeitos estão associados a uma microestrutura que demonstra baixo grau de sinterização. Já analisando a figura, composição MB+F, o material encontra-se mais coeso evidenciando que a formação de fase vítrea foi alcançada na mesma temperatura de queima, devido ao feldspato, que corrobora com a maior resistência mecânica alcançada para esta mistura. É observado ainda que, nessa formulação, o material continua apresentando poros, porém em menor quantidade e de tamanhos maiores, este comportamento está associado à sinterização das peças, o que preferencialmente fecha os poros de pequeno diâmetro, acarretando um aumento de tamanho dos poros maiores.

Figura 5- Micrografias comparativas das superfícies dos corpos-de-prova preparados com a formulação MB e MB+F, respectivamente.



#### 4. CONCLUSÃO

Neste trabalho de formulação de massa cerâmica para confecção de adoquim e de investigação da influência do feldspato à massa básica, as seguintes conclusões foram obtidas:

- As matérias-primas utilizadas nesse estudo apresentam características bem diferentes que, quando somadas, contribuem para confecção de adoquim.
- Com a temperatura de queima de 1000°C, o adoquim confeccionado utilizando apenas a argila – MB atende as exigências da em relação à retração a queima e absorção de água, porém não atende em relação à resistência mecânica.
- A incorporação de feldspato influenciou a retração a queima, a absorção de água e a resistência mecânica de forma positiva.
- O estudo da massa básica com adição do feldspato - MB+F se mostrou viável para confecção de adoquim para trafego intermediário, segundo a NTC 3829.

#### REFERÊNCIAS

- [1] ABC ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Cerâmica no Brasil – informações diversas. Disponível em: <<https://abceram.org.br>>. Acesso em: 20 de janeiro de 2018.
- [2] ABNT NBR 6508. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Grãos de solos que passam na peneira de 4,8 mm – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 1984.
- [3] ABNT NBR 9780 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Peças de Concreto para Pavimentação: “Determinação da Resistência à Compressão. Rio de Janeiro.
- [4] ABNT NBR 9781 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Peças de concreto para pavimentação – Especificações. Rio de Janeiro, 1987.
- [5] ABNT NBR 7207 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. NBR 7207. Terminologia e classificação de pavimentação. Rio de Janeiro. 1992.
- [6] ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. Cerâmica, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.
- [7] ASTM C1272 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Specification for Heavy Vehicular Paving Brick. 2006.
- [8] ASTM C902 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Specification for Pedestrian and Light Traffic Paving Brick. 2006.
- [9] CEPRO - Fundação Centro de Pesquisas Econômicas e Sociais do Piauí. Diagnóstico e diretrizes para o setor mineral do estado do Piauí. Teresina - PI: Fundação CEPRO, 2005.
- [10] NTC 3829 NORMA TÉCNICA COLOMBIANA. Adoquín de arcilla para tránsito peatonal e vehicular liviano, 2002.



- [11] NTC 5282 NORMA TÉCNICA COLOMBIANA. Adoquín de arcilla para tránsito peatonal e vehicular pesado, 2002.
- [12] P. Souza Santos, "Ciência e Tecnologia das Argilas", 3ª Ed., Vol. 1 Edgard Blucher, S. Paulo, SP (1992) 397.
- [13] SOARES, R. A. L. Efeito da adição de carbonatos em formulação de massa para revestimento cerâmico utilizando matérias-primas do Piauí. 2010, 145p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- [14] W. Acchar, "Materiais Cerâmicos: Caracterização e Aplicações", 1ª Ed., Editora da UFRN, Natal, RN (2006).

# Capítulo 4

## *Análise do concreto auto adensável com 10% de cinza de casca de arroz e sílica ativa*

*Ludimilla da Silveira Ferreira*

*Fábio Henrique de Melo Ribeiro*

**Resumo:** A adição de cinza de casca de arroz (CCA) contribui na sustentabilidade da construção civil e como finos para produção de concretos auto adensáveis. Esta aplicação prevê algumas características, como: reduzir os impactos ambientais e melhoria em suas propriedades físicas e mecânicas. Para tanto, utilizou-se CCA produzida sem controle de queima, cimento Portland CP V-ARI, agregado miúdo e gráudo do tipo britado, sílica ativa, além do aditivo superplastificante. Nessa pesquisa através de dosagem experimental, foram analisados dois traços: um com adição 10% de sílica ativa e outro com adição de 10% CCA sem controle de queima. Contudo avalia a resistência à compressão, resistência à tração e a absorção de água no estado endurecido e os ensaios de escoamento com J-ring test e de espalhamento Slump-flow no estado fresco. Para formação de um concreto alternativo pela adição de CCA no cimento Portland CP-V, utilizando o método IPT de acordo com Tutikian.

**Palavras-chave:** Concreto auto adensável, resíduos naturais, cinzas de casca de arroz. propriedades mecânicas.

## 1 INTRODUÇÃO

Os impactos causados pelo homem ao meio ambiente são preocupações constantes. Por isso pesquisas estão sendo realizadas com o objetivo de lançar novos materiais no mercado e para que isso aconteça deve-se procurar avançar em técnicas de reaproveitamento de materiais alternativos, como forma de atenuar os impactos ambientais causados.

Há diversas maneiras de diversificar a oferta de matéria-prima para a utilização dos materiais de construção, sendo uma delas a reciclagem de resíduos. Assim, a reciclagem de resíduos como entulho, resíduos agrícolas, resíduos industriais, resíduos de mineração, entre outros, contribuem para a preservação ambiental (SOUZA, 2008).

Segundo Metha (2008), o concreto é o segundo material mais consumido pelo homem, tem como constituinte principal o cimento Portland, responsável por grande emissão de CO<sub>2</sub>. Entretanto, tem sido constatado que para garantir a vida útil de projeto de estruturas de concreto, devido a vários processos de deterioração, tem sido vantajoso a incorporação de subprodutos agroindustriais, cinza de casca de arroz, cinza volante, ou mesmo sílica ativa, conjugando à melhoria técnica, Gomes (2003), a conservação de recursos naturais, a destinação nobre de resíduos poluidores ambientais, contribuindo também para o que pode ser denominado de engenharia sustentável.

A cinza da casca do arroz (CCA) que é um resíduo vegetal tem sido motivo de estudos por vários pesquisadores, devido por sua vez observarem que está cinza apresenta bons resultados quanto aos aspectos físicos e mecânicos utilizados em argamassas e concretos. Esta utilização se torna satisfatória devido às cinzas possuírem elevado teor de sílica, apresentando características pozolânicas, ou seja, quando trabalhadas isoladamente, as cinzas não apresentam caráter aglomerante.

Contudo, a CCA ao natural, sem beneficiamento, é pouco estudada. Os pesquisadores, geralmente, estudam os efeitos da adição de CCA beneficiada em concretos, ou seja, aquela que é obtida através de uma queima controlada.

A cinza de casca de arroz obtida a partir de queima controlada apresenta boa reatividade e pode ser utilizada como adição ou substituição de parte do cimento. Entretanto, aumentar a velocidade das reações pozolânicas da cinza industrializada, de forma a elevar a resistência sem prejuízos de outras propriedades do concreto, representa um grande avanço para aplicação deste material em escala maior.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O cimento Portland escolhido para a aplicação foi o CP-V ARI, de alta resistência inicial, ao ser misturado com a água, forma uma mistura fluida, além disto, é um tipo de cimento que não apresenta adições. O CP-V ARI foi doado pela concreteira CIPLAN, de Palmas - TO, e foi utilizado como recebido.

O agregado miúdo utilizado foi a areia média, que é proveniente da região de Palmas/TO, a qual é largamente utilizada em obras daquela região. O agregado graúdo utilizado foi a brita 0, de origem basáltica e proveniente da região de Palmas/TO. Segundo a NBR 7225/1993, tem sua delimitação através da abertura de peneiras quadradas com tamanho mínimo de 4,8mm e tamanho máximo de 12,5mm.

Utilizamos a cinza da casca de arroz proveniente da Cerâmica Milenum da cidade de Paraíso - TO. Para realizar a queima tem todo um processo, onde primeiramente eles fazem a separação do material, em seguida é jogada em uma esteira que sai do depósito e depois dá acesso aos fornos, onde lá a cinza é queimada de cima para baixo em uma temperatura mínima de 800°C e no máximo 900°C, para retirar a cinza do forno tem um período de 48 horas para esfriar.

Com utilização da sílica no concreto auto adensável tende a melhorar suas condições de porosidade, a aderência pasta-agregado, e com isso, é capaz de reduzir os processos de lixiviação e aumenta as resistências mecânicas normais e à abrasão. O uso de adições minerais na produção do CAA é de grande importância, pois a viscosidade requerida neste tipo de concreto é obtida pela presença de grande quantidade de material fino.

O uso do aditivo superplastificante ele é indispensável na produção do concreto auto adensável para a obtenção da fluidez necessária, de modo que o uso deste vem sendo citado desde as primeiras tentativas de obtenção do CAA

Foram realizados os ensaios no Laboratório de Engenharia Civil (LEC) do Centro Universitário Luterano de Palmas (CEULP/ULBRA), pelo método de dosagem do Tutikian baseado nos parâmetros do IPT.

Os primeiros traços realizados não foram satisfatórios, com isso o nosso objetivo não foi alcançado, o concreto ele não apresentava a forma de um CAA, pois, não havia habilidade passante e nem resistência a segregação e sim fluidez. Portanto, tivemos que peneirar toda a areia média na malha de # 600 mm, enquanto a CCA passamos no moinho do laboratório de minas na peneira de malha # 200 mm, contudo calculamos o traço coerente para a realização dos mesmos. Foram desenvolvidos os seguintes traços no estudo.

Tabela 1: Dosagens dos Traços

Dosagens dos traços	Água/ Aglomerante	Traços	%	Adição Mineral
TISA	0,55	01:05,0	10	Sílica Ativa
TRSA	0,47	01:03,5	10	Sílica Ativa
TPSA	0,65	01:06,5	10	Sílica Ativa
TICCA	0,55	01:05,0	10	CCA
TRCCA	0,47	01:03,5	10	CCA
TPCCA	0,65	01:06,5	10	CCA

Na tabela abaixo indica o consumo de material a serem utilizados para o desenvolvimento do trabalho.

Tabela 2: Consumo de material utilizado por m<sup>3</sup>

Traço	Cimento (kg)	Areia (kg)	Brita 0 (kg)	Sílica (kg)	CCA (kg)	Aditivo (kg)	Água (kg)
TISA 10	322,00	589,47	1.212	32,20	-	4,00	170
TRSA 10	424,00	466,12	1.212	42,40	-	4,00	170
TPSA 10	258,00	663,24	1.212	25,80	-	4,00	170
TICCA 10	322,00	458,73	1.212	-	36,17	4,00	170
TRCCA 10	424,00	466,12	1.212	-	36,17	4,00	170
TPCCA 10	424,00	449,83	1.212	-	36,17	4,00	170

Para este trabalho foi realizado 3 relações: água/cimento: 0,47, 0,55 e 0,65; teor de argamassa inicial 56%, sílica ativa 10%, aditivo superplastificante 0,85% e porcentagem de adição de cinza da casca de arroz: 10%.

Para cada traço foram moldados 14 CP's, com dimensões de 10x20cm, segundo NBR 5738/2015, os quais foram submetidos aos ensaios: no estado fresco os ensaios de escoamento com J-ring test e de espalhamento Slump-flow. E no estado endurecido: Resistência à compressão: 7, 14, 28 e 45 dias, resistência à tração: 45 dias e absorção de água: 45 dias. De acordo com cada norma estabelecida.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores utilizados dos ensaios de granulometria e massa específica dos materiais conforme as normas NBR NM 52 e NBR 248, apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Granulometria dos agregados graúdos e miúdos

Abertura das Peneiras mm	Agregado Graúdo	Agregado Miúdo
	Quantidade Retida Acumulada %	Quantidade Retida Acumulada %
# 19,00	0	
# 12,50	2,50	
# 9,50	43,50	
#6,30	85,00	
# 4,80	95,00	0
# 2,40		0
# 1,20		0,10
# 0,60		0,80
# 0,30		67,28
# 0,15		95,09
Modulo de Finura	6,18	1,71
Dimensão Máxima	12.50 mm	1.20 mm
Massa específica	2,65g/cm <sup>3</sup>	2,63g/cm <sup>3</sup>
Limite Granulométrico	BRITA 0	AREIA MÉDIA
Massa específica	2,14 g/cm <sup>3</sup>	2,21 kg/cm <sup>3</sup>
	CCA	Sílica Ativa

Podemos observar na tabela acima, que os ensaios estão adequados para o concreto auto adensável. Sendo assim, areia média está passando pela malha de 1.20 mm e a brita 0 na malha de 12.50 mm utilizados na CAA. Logo após, determinamos os traços: pobre, rico e intermediário de acordo com o método Tutikian, podendo ser calculados pelas proporções de 1:6,5; 1:3,5 e 1:5,0, com o teor de argamassa de 56%.

Tabela 4: Traços de dosagens calculados

Traço Intermediário	Traço Pobre	Traço Rico
1: 2,30: 2,70	1: 3,13: 3,37	1: 1,48: 2,02
16,919 de Areia	25,063 de Areia	20,544 de Areia
30 kg de Brita 0	30 kg de Brita 0	30 kg de Brita 0
8,590 kg cimento	7,017 kg cimento	11,182 kg cimento

Contudo, realizamos os seguintes ensaios no estado endurecido, para a resistência à compressão moldamos todos os CP's de 7, 14, 28 e 45 dias, cada um com 2 CP's pra cada. Os valores para a resistência à compressão axial aos 7, 14, 28 e 45 dias estão ilustrados na tabela 5. Observa-se que os resultados do traço TRSA 10 está superior aos outros dois traços referência, podemos perceber que quanto mais fino adicionado maior foi sua resistência.

Tabela 5: Resultados da resistência à compressão axial em 7, 14, 28 e 45 dias

Traço	Dias	MPa	Dias	MPa	Dias	MPa	Dias	MPa
TISA 10	7	30,90	14	37,40	28	42,90	45	43,70
TRSA 10	7	38,70	14	46,00	28	47,90	45	46,20
TPSA 10	7	20,20	14	36,10	28	37,90	45	40,70
TICCA 10	7	26,30	14	31,20	28	34,90	45	29,20
TRCCA10	7	28,80	14	34,10	28	32,10	45	31,30
TPCCA10	7	14,90	14	17,10	28	16,50	45	17,20

Na tabela 5, o traço TRSA 10 aos 45 dias tem sua resistência superior aos outros traços, as resistências de 16,50, 17,10 e 17,20, foram inferiores entre as outras. Sendo assim, os traços com maiores resistência apresentou nos dias 28 e 45 utilizando a sílica ativa, com a adição da CCA sua resistência maior foi de 34,90 MPa, observou que quanto maior a relação a/c, menor é a resistência do concreto.

Para fazermos a resistência à tração moldamos todos os CP's aos 45 dias, cada um com 2 CP's pra cada. Os valores para a resistência à tração aos 45 dias é 10% da resistência à compressão que estão ilustrados na tabela 6. Observa-se que os resultados do traço referência TISA 10 e TRSA 10 estão superiores aos outros dois traços, podemos perceber que são os mesmos superiores da resistência à compressão.

Tabela 6: Resultados da resistência à tração aos 45 dias

Traços	Resistência à Tração
TISA 10	4,35
TRSA 10	3,36
TPSA 10	2,89
TICCA 10	3,25
TRCCA10	2,38
TPCCA10	1,65

Por fim, o ultimo ensaio no estado endurecido foi realizado o ensaio de absorção de água, normatizado pela NBR-9778/2009 temos os seguintes resultados.

Tabela 7: Resultados de absorção de água por imersão

Traços	CP 1	CP 2	Média
TISA 10	4,42	3,63	4,03
TRSA 10	2,72	2,24	2,48
TPSA 10	2,33	2,03	2,18
TICCA 10	2,62	3,66	3,14
TRCCA10	2,47	3,59	3,03
TPCCA10	4,03	3,15	3,59

Os ensaios de absorção dos corpos-de-prova com adição da cinza da casca de arroz mostraram uma boa redução na absorção do concreto, sendo seu resultado mais significativo com adição de cinza da casca de arroz.

No estado fresco a partir dos ensaios de Slump Flow Test e J-Ring obtivemos os espaçamentos mínimos e máximos solicitado pelo método de dosagem que estamos efetuando, veja nas tabelas abaixo.

Tabela 8: Resultados do slump flow test

Traços	Espaçamento	
	Vertical	Horizontal
TRSA 10	600	550
TISA 10	500	550
TPSA 10	600	600
TRCCA 10	540	520
TICCA 10	580	540
TPCCA 10	590	560

Observamos que o único que ficou inferior foi o TRCCA 10 E TICCA 10, e que a brita não foi totalmente envolvida pela argamassa, mais nada que possa vir prejudicar o resultado no final, com isso, o mínimo é de 500 mm como diz Tutikian e máximo 600 mm.

Tabela 9: Resultados do J-Ring

Traços	Espaçamento	
	Vertical	Horizontal
TRSA 10	600	550
TISA 10	500	550
TPSA 10	600	600
TRCCA 10	510	530
TICCA 10	500	600
TPCCA 10	550	500

#### 4 CONCLUSÃO

Deste modo, por meio das análises realizadas para os concretos auto adensáveis é possível verificar a viabilidade técnica da adição de cinza da casca de arroz e sílica ativa na produção deste tipo de concreto.

A adição da cinza de casca de arroz mostrou-se viável, quando adicionado ao concreto. Mesmo com redução de resistência à compressão apresentado pelos concretos dosados com relação água/aglomerante de 0,65, seu uso ainda é possível para solicitações menores. As dosagens com relação água/aglomerante 0,47 e 0,55 mostraram resultados muito elevados no concreto.

O emprego da CCA no concreto abre uma nova perspectiva para sua utilização, visto que apesar de suas vantagens, ainda não existe uma aplicação em massa desse tipo de concreto. Com o surgimento de novas técnicas de dosagem juntamente com novas adições, fazem com que os custos de produção do CAA sejam competitivos com os custos de produção do concreto convencional, isso torna-o essencial para um bom desempenho nas obras de engenharia modernas, que exigem cada vez mais o uso de produtos que atendam suas necessidades.

## REFERÊNCIAS

- [1] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5733: Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991b.5 p.
- [2] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 7215: Cimento Portland: determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.
- [3] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7222: argamassa e concreto – determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos; procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.
- [4] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 9778: Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2005.
- [5] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NM 52: agregado miúdo determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2003.
- [6] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NM 53: Agregado graúdo Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água, Rio de Janeiro, 2003.
- [7] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NM 68: Concreto - Determinação da consistência pelo espalhamento na mesa de Graff, Rio de Janeiro, 1998.
- [8] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NM 248: Agregados Determinação da composição granulométrica, Rio de Janeiro, 2003.
- [9] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5738: moldagem e cura de corpos-de-prova cilíndricos ou prismáticos de concreto. Rio de Janeiro, 2003a.
- [10] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 7225: Materiais de pedra e agregados naturais. Rio de Janeiro, 1993. 5p.
- [11] GOMES, N. S. Influência de ativadores químicos na penetração de cloretos em concretos de misturas binárias e ternárias. Santa Maria, 2003, 182 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, 2003.
- [12] LIMA, S. A.; ROSSIGNOLO, J. A.; CAMPOS, M. F. Pozolanicidade e resistência mecânica de argamassas confeccionadas com cinza da casca da castanha de caju. Revista Minerva, v. 5, p. 249-256, 2008.
- [13] MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: microestrutura, propriedades e materiais. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2008.
- [14] SOUZA, J. Estudo da durabilidade de argamassas utilizando cinzas e casca de arroz no traço. Tese de doutorado. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Campina Grande – PB, 2008.



# Capítulo 5

## *Avaliação de sais solúveis da eflorescência em cerâmica vermelha com inserção do pó de despoeiramento*

*Fiama Gomes da Costa*

*Mário Andrean Macedo Castro*

*Danilo Silva Luz*

*Elias Fagury Neto*

*Adriano Alves Rabelo*

Resumo: Eflorescências são depósitos salinos que se formam na superfície de materiais cerâmicos, resultantes da migração e posterior evaporação de soluções aquosas salinizadas. Os sais solúveis que dão origem às eflorescências podem estar presentes na composição das matérias-primas, nos materiais de construção, na água existente no subsolo, etc. No presente trabalho, foram confeccionadas amostras cerâmicas com adições do resíduo “pó de despoeiramento” de aciaria em teores de 25 e 35 %p. e sinterizadas a 900 °C/2h. As amostras foram parcialmente imersas em água destilada por sete dias para verificar a formação de eflorescência. A partir dos resultados da condutividade elétrica foi determinada a presença de ânions solúveis nas formulações. O resíduo siderúrgico utilizado proporcionou formação de eflorescências, indicando pelo excesso dessa patologia apresentada não ser adequado para inserção em cerâmicas vermelhas nos teores analisados.

**Palavras-chave:** Pó de despoeiramento, cerâmica vermelha, sais solúveis.

## 1 INTRODUÇÃO

As eflorescências constituem uma patologia frequente nos produtos cerâmicos tradicionais, cuja solução é particularmente difícil ou impossível. Sua origem está em parte associada à porosidade intrínseca e a natureza e distribuição de sais existentes no corpo cerâmico, tornando os aptos a migrarem à superfície, resultando na forma de eflorescência mais clássica. Evitar a eflorescência esbarra na impossibilidade física de realizar a total eliminação de sais solúveis quando presentes no corpo cerâmico. Embora os danos causados pelos sais solúveis venham sendo investigados há várias décadas, os mecanismos e fatores que controlam a formação de cristais em meios porosos e o desenvolvimento do dano não são ainda compreendidos em sua totalidade <sup>(1)</sup>.

Os sais solúveis são os principais agentes da degradação dos materiais de construção porosos, e um motivo de grande frustração para as pessoas envolvidas na construção e conservação das edificações. Esse tipo de manifestação além de afetar esteticamente o ambiente interno e externo, causa problemas de insalubridade e contribuem no aceleração e deterioração dos materiais de construção contaminados <sup>(2)</sup>.

Os sais originam-se durante o processo de formação do solo ou são trazidos por movimentos de águas subterrâneas. O termo sais solúveis quando aplicado a solo, designa aqueles constituintes que apresentam apreciável solubilidade em água <sup>(1)</sup>. A presença de sais nos produtos cerâmicos não pode ser evitada, portanto, avaliar o seu deslocamento em ambiente poroso pode ajudar na melhor compreensão do fenômeno e da quantificação da eflorescência <sup>(3)</sup>.

Sabe-se que setor siderúrgico gera uma diversidade de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões gasosas nas diversas etapas do seu processamento. Assim, a produção de aço está obrigatoriamente vinculada à acumulação de uma grande quantidade de resíduos. Dentre estes o pó de despoeiramento, gerado em forno elétrico à arco, representa um dos maiores problemas, devido seu conteúdo em metais pesados, tais como zinco, ferro, cromo, cádmio, chumbo, entre outros, capturados de sistemas de filtragem dos gases emitidos para a atmosfera durante à fabricação do aço <sup>(4)</sup>.

O pó de despoeiramento é classificado como resíduo perigoso no Brasil, pela norma NBR 10.004 <sup>(5)</sup>. Sob esta classificação, os pós gerados em forno elétrico a arco não podem ser depositados em aterros comuns. Toneladas deste pó acabam acumulados em aterros a espera de uma solução apropriada. A disposição de resíduos em aterros, além de trazer problemas ambientais, aumenta os custos do processo, devido ao transporte deste material para locais distantes do ponto de geração <sup>(4)</sup>.

Neste trabalho, foram feitas análises da patologia gerada na superfície de cerâmicas denominada eflorescência, avaliando-se os sais solúveis majoritários em formulações de massas para cerâmica vermelha com inserções do resíduo pó de despoeiramento, com base em parâmetros como pH, condutividade elétrica e ânions solúveis.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia do trabalho foi dividida em três etapas, descritas a seguir:

### 1º Etapa – Confecção dos corpos de prova

Com base em estudos preliminares, e considerando também a composição química do pó de despoeiramento, foram desenvolvidas sete formulações, para a confecção dos corpos de prova, além da formulação de referência com apenas argila na composição, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Formulações avaliadas para massas cerâmicas com adições do resíduo siderúrgico pó de despoeiramento (PD).

Formulação	Porcentagem mássica	
	Argila	PD
F0	100	0
F1	90	10
F2	85	15
F3	80	20
F4	75	25
F5	65	35
F6	55	45
F7	45	55

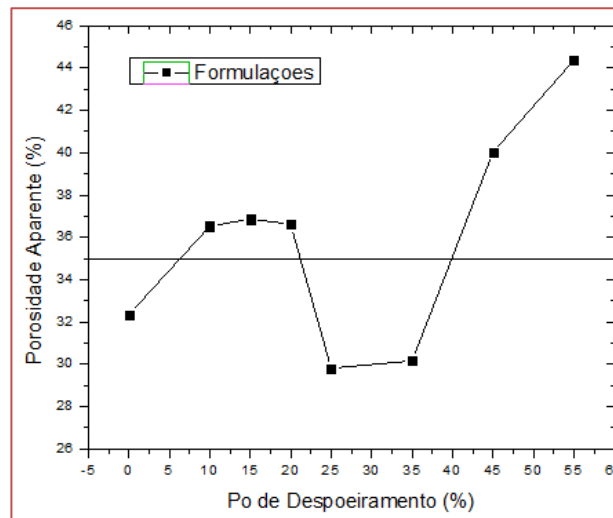
Após a confecção dos corpos de prova de 60 x 20 x 5 mm<sup>3</sup> utilizando prensagem uniaxial a 55 MPa e tratamentos térmicos de 850 e 950 °C/2h, foram avaliadas as seguintes caracterizações tecnológicas: porosidade aparente, densidade aparente, retração linear de queima, absorção de água, e ainda a resistência à compressão. Com exceção do parâmetro de porosidade aparente, as demais propriedades ficaram dentro do padrão ideal <sup>(6)</sup>. Dessa forma, este parâmetro foi o determinante para a escolha das formulações para o trabalho.

O procedimento para a obtenção da porosidade aparente e absorção de água baseia-se na determinação da massa da amostra seca (Ms) e das massas úmida (Mu) e imersa (Mi). A massa imersa foi determinada após a saturação em água destilada durante 24 h, e a massa úmida é verificada após retirar o excesso de água da superfície utilizando um papel de baixa absorção. Para a realização do peso imerso, utilizou-se o princípio de deslocamento de um fluido de Arquimedes. Deste modo, determina-se a porosidade aparente dos corpos de prova, expressa pela Equação 1.

$$PA = \frac{Mu - Ms}{Mu - Mi} \times 100 \quad (1)$$

A Figura 1 apresenta os valores da porosidade aparente nas formulações desenvolvidas após sinterização a 900 °C/2h. As formulações que ficaram abaixo de 35%, são as que estão dentro do valor de referência.

Figura 1. Valores da porosidade aparente das misturas, considerando 35% como valor máximo aceitável.

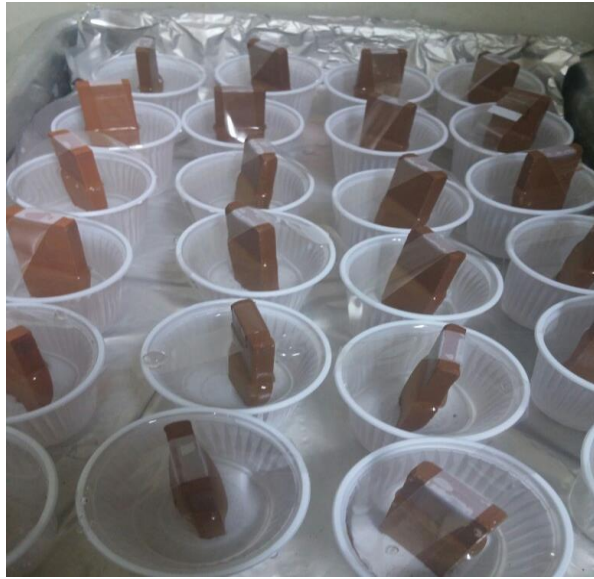


Apenas a formulação sem rejeito (F0) e as formulações F4 e F5 foram avaliadas no ensaio de eflorescência, pois são as únicas que apresentaram um preenchimento uniforme dos seus poros abertos ou interconectados com baixa absorção de água e, conseqüentemente, apresentaram os resultados do ensaio de porosidade aparente dentro do limite aceitável.

## 2º Etapa – Ensaio de Eflorescência

Após a escolha das formulações de interesse, realizou-se o ensaio de eflorescência, segundo a norma ASTM C67-14<sup>(7)</sup>. Emergiu-se os corpos de prova verticalmente até aproximadamente 80% da altura em água destilada (Figura 2), mantendo imersos durante sete dias em temperatura ambiente, mantendo-se constante o volume da água. Após este período, os corpos de prova foram secos em a 110 °C por 24 h, visando a aceleração da formação de eflorescência.

Figura 2. Imersão dos corpos de prova como parte do ensaio de efluorescência.



### 3º Etapa – Quantificação dos sais formados

Após a verificação das formulações que formaram efluorescências utilizou-se para a determinação dos sais solúveis e pH, um filtrado de cada formulação, após estas serem destorroadas e formarem uma pasta depois de serem dissolvidas em água destilada.

Para a quantificação do teor dos sais solúveis fez-se uso da seguinte Equação 2 <sup>(3)</sup>:

$$\% \text{ Sais} = \frac{CE \times VA \times 100}{P} \quad (2)$$

onde, CE: Condutividade elétrica do extrato (mS/cm)

VA: Volume de água destilada adicionada ao extrato (ml)

P: Massa da amostra empregada no extrato (g).

Os carbonatos, foram determinados por acidimetria com Ácido Sulfúrico em presença de fenolftaleína como indicador. O cálculo do teor de carbonatos foi feito de acordo com a Equação 3 <sup>(8)</sup>:

$$CO_3^{2-} (ppm) = \left[ \frac{\text{ml de ácido gastos} \times 5}{\text{ml do extrato}} \right] \times 60 \quad (3)$$

Para quantificar os bicarbonatos utilizou-se o mesmo extrato preparado para determinar os Carbonatos. O método foi realizado por acidimetria com Ácido Sulfúrico em presença de vermelho de metila como indicador e fenolftaleína para a prova em branco. O teor de bicarbonatos é calculado através da Equação 4 <sup>(8)</sup>:

$$HCO_3^{-} (ppm) = \left[ \frac{(a-b \times 2)}{c} \times 5 \right] \times 61 \quad (4)$$

onde,

a: ml de ácido sulfúrico gastos

b: ml de fenolftaleína gastos

c: ml do extrato.

Os cloretos foram avaliados através de determinação volumétrica com Nitrato de Prata em presença de Cromato de Potássio como indicador. A Equação 4 <sup>(8)</sup> foi empregada para calcular esse teor:

$$Cl^{-}(ppm) = \left[ \frac{(a-b \times 5)}{c} \right] \times 35,5 \quad (4)$$

onde,

a: ml de Nitrato de Prata gastos

b: ml de Nitrato de Prata na prova em branco

c: ml do extrato.

Os sulfatos foram medidos por gravimetria com precipitação de Cloreto de Bário. O cálculo para esse ânion solúvel foi feito de acordo com a Equação 5 <sup>(8)</sup>:

$$SO_4^{-}(ppm) = \left[ \frac{(a \times 856,82)}{b} \right] \times 233,4 \quad (5)$$

onde,

a: peso do Sulfato de Bário (mg)

b: ml do extrato.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após o ensaio, verificou-se que apenas nas formulações com o rejeito (F4 e F5), houve a formação de sais solúveis. As Figuras 3 e 4 ilustram a formação de eflorescências nos corpos de prova.

Figuras 3 e 4. Formação de eflorescências nos corpos de prova com o rejeito pó de despoeiramento.



A Tabela 2 apresenta os resultados do cálculo da porcentagem de sais solúveis em cada formulação. Foi observado que à medida que a inserção de pó de despoeiramento aumentou, houve um acréscimo da concentração de sais. Na formulação com apenas argila, a quantidade de sais foi praticamente desprezível. Isso acontece devido à concentração dos elementos Enxofre e Sódio na composição química do pó de despoeiramento, que apesar de baixa, foi suficiente para a formação de eflorescências. Em relação ao pH,

ambas as composições ficaram próximas da neutralidade, embora acima de 7, a alcalinidade demonstra a salinidade dos extratos.

Tabela 2. Concentrações de sais solúveis e do pH nas formulações ensaiadas.

Formulação	% Sais	Sais totais (mg/L)	pH
F0	0,0014	14,4842	7,13
F4	0,0198	197,6533	7,21
F5	0,0211	211,4053	8,00

Devido à frequência e por serem os agentes mais comuns na formação de sais solúveis, foram determinados apenas os ânions solúveis de cada composição, como mostra os resultados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados da determinação dos sais solúveis nas formulações.

Formulação	Carbonatos (ppm)	Bicarbonatos (ppm)	Cloretos (ppm)	Sulfatos (ppm)
F0	0	0	7,5	7,2
F4	0	0	28,4	579,2
F5	0	0	60,4	592,0

A porosidade mesmo estando dentro dos padrões ideais <sup>(6)</sup>, não impediu a formação dos sais nas formulações com PD, entretanto, a composição F0 formou sais em quantidades desprezíveis. Outro fator de importância para os resultados foram os teores de sais como sódio e enxofre na composição química do rejeito, que facilita a formação dos sais. O pó de despoeiramento é composto de muitos metais na forma de óxidos e sulfetos, que prejudicam a densificação dos corpos de prova formando poros. Por essa razão, houve um resultado elevado na quantificação de sulfatos nas formulações.

#### 4 CONCLUSÕES

O pó de despoeiramento provocou excessiva formação das eflorescências nas composições de base argilosa com inserções do resíduo de aciaria pó de balão, devido a presença de sais cloretos e sulfatos. Vale ressaltar que não existe ainda uma norma específica para quantificar e classificar cerâmicas de vedação, conforme o índice de sais solúveis, portanto, a interpretação dos resultados se deu de acordo com os valores mais altos de sais solúveis, cloretos e sulfatos, que aumentaram à medida que se elevou o teor do pó de despoeiramento nas formulações, além da avaliação visual após o ensaio de eflorescência.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Ferreira, C.C., Bergmann, C.P. Formação da eflorescência em cerâmica vermelha: fatores de influência no transporte dos íons  $SO_4^{2-}$  e  $Ca^{2+}$ . *Cerâmica* 57, 356-363, 2007.
- [2] Fernandes, P.C. Estudo sobre a influência do massará no processo de formação de salitre em rebocos na região de Teresina-PI. 2010, 72 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- [3] Ribeiro, I. J. C., Leite, J. R. P., Melo, C. J. B., Leal, R. F., Oliveira, A. A. M. Estudo das eflorescências nas alvenarias através da condutividade elétrica. In: 59<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra do Coqueiros-SE. 59<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015.
- [4] Castro, M.A.M., Costa F.G., Borba, S. C., Fagury Neto, E., Rabelo, A.A. Avaliação das propriedades físicas e mecânicas de blocos de solo-cimento formulados com coprodutos siderúrgicos. *Revista Matéria*, 21 (3), 666-676, 2016.
- [5] Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 10004: Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro-RJ, 2004.
- [6] Santos, P. S. Ciência e tecnologia de argilas. São Paulo: Edgard Blucher; 1989.
- [7] American Association State Highway and Transportation Officials Standard. ASTM C67 / C67M: Standard Test Methods for Sampling and Testing Brick and Structural Clay Tile. West Conshohocken, United States, 2018.
- [8] CLAESSEN, E.C; OLIVEIRA BARRETO, W. Manual de métodos e análise de solos, 2<sup>a</sup>. ed., Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro-RJ, 1997.

# Capítulo 6

## *Estudo de formulações para produção de revestimento cerâmico semi-grês a partir de matérias-primas encontradas no estado do Piauí com adição de pó de vidro*

*Flávio Pessoa Avelino*

*Marcelo Melo Viana*

*Rodrigo dos Santos Galvão de Araujo*

*Thiago de Sousa Araujo*

*João Marcelo Pereira de Melo*

*Henrique Miller Andrade Gomes*

*Roberto Arruda Lima Soares*

**Resumo:** Este trabalho tem como objetivo verificar a possibilidade de substituir o feldspato por resíduo de vidro em massa para revestimento cerâmico semigrês. Para a realização desta pesquisa, inicialmente as matérias primas foram caracterizadas utilizando as técnicas de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios-X(DRX). Em seguida, foram preparados corpos de prova para serem queimados 1150°C, os quais foram submetidos aos ensaios de porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) e tensão de ruptura (TRF). Os resultados obtidos estão dentro dos padrões exigidos pelas normas estabelecidas para produtos cerâmicos do tipo semigrês, o que confirma a viabilidade deste tipo resíduo para atuar como fundente alternativo em massas para revestimento cerâmico.

**Palavras-chave:** reaproveitamento, fundentes, cerâmica branca, resíduos de vidro.



## 1 INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento mundial dos materiais cerâmicos fez com que o conhecimento científico e tecnológico se tornasse cada vez mais necessário na área. A competitividade entre os fabricantes cerâmicos exige que estes busquem minimizar seus custos de produção, sem que prejudiquem seus padrões de qualidade e atendam normas propostas pelos órgãos nacionais e internacionais de controle de qualidade (ANFACER, 2017).

As indústrias e os centros de pesquisas vêm cada vez mais buscando alternativas para diminuir os custos visando à redução dos impactos ambientais e o aumento da credibilidade perante o mercado consumidor (ABCERAM, 2017).

Pesquisas como estas envolvem investigação das matérias-primas e aprimoramento da tecnologia de materiais para que se obtenham resultados positivos, como a descoberta de novos materiais de melhor qualidade e de custos mais baixos, tendo como consequência a incorporação de um resíduo da construção civil (G1.GLOBO.COM, 2016).

O enorme consumo de recursos naturais da indústria cerâmica vem contribuindo para a escassez e elevação dos custos das matérias-primas. Por outro lado, existe uma enorme quantidade de resíduos sólidos que são gerados e acumulados diariamente, os quais apresentam composições químicas que possibilitam seu uso na indústria cerâmica tradicional, dentre estes resíduos encontra-se o vidro (CEPRO, 2005).

Razões técnicas, de mercado e de coleta de resíduos fazem, entretanto, que grande volume de resíduo de vidro seja depositado em aterros ao invés de ser reciclado, como seria desejado. Em vista disso, a incorporação do resíduo de vidro torna-se uma opção a ser considerada como método de gerenciamento deste tipo de resíduo. A importância de um material fundente na massa cerâmica está relacionada com sua capacidade de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante o processo de queima (JÚNIOR, 2010).

Nesta perspectiva este trabalho tem como objetivo verificar a possibilidade de incorporar o resíduo de vidro na massa para revestimento cerâmico semigrês, já que este tipo de resíduo, quando submetido a altas temperaturas pode atuar como fundente.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

De início, foi realizada a coleta das matérias-primas em três cidades do estado do Piauí, como por exemplo, a argila de queima branca (Cocal de Telha), o caulim (Palmeirais), o quartzo e o pó de vidro em Teresina.

Todas as matérias primas foram fornecidas beneficiadas em almofariz e peneira ABNT N°200 (abertura 74µm) (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2013).

### 2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Para a análise de fluorescência utilizou-se o aparelho Epsilon 3 que é um espectrômetro de raios-X dispersivo de energia compacto projetado para a análise elementar.

Para a análise de difração utilizou-se o aparelho Empyrean que é um difractômetro polivalente.

Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto Federal do Piauí em Teresina.

### 2.2 FORMULAÇÃO DA MASSA CERÂMICA

A composição que foi avaliada é baseada em uma adaptação de uma composição padrão para revestimentos cerâmicos de (BIFFI, 2002), que consiste em:

Tabela 1 – Formulação da massa cerâmica

Materiais	Formulação
Pó de vidro	45%
Argila	30%
Caulim	15%
Quartzo	10%

Fonte: Própria (2018)

### 2.3 PREPARAÇÃO DAS MASSAS CERÂMICAS

A massa cerâmica foi preparada pelo processo via seca. Inicialmente as matérias-primas foram secas em estufa até obtenção de umidade inferior a 0,5 %.

As matérias-primas foram moídas a seco, separadamente, utilizando-se um moinho de bolas, marca SOLAB, até que as matérias-primas atingissem uma granulometria que passasse em peneira 325 mesh (45µm ABNT).

Para a composição das massas foi utilizada uma balança digital da marca ADVENTURER com capacidade de 4100g. Em seguida se adicionou água às formulações em 10%, em média, na massa. Misturou se até obter homogeneidade da massa, e em seguida colocou se em recipientes plásticos vedados por um período de 24 horas para melhor distribuição da água entre as partículas da massa cerâmica e evitar perda significativa de umidade.

### 2.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS

Foi utilizado 500g da formulação para conformação, após a secagem, o pó foi acondicionado por um período de 24 horas para uma completa homogeneização da umidade. Em seguida, a mistura de matérias-primas foi pesada em pacotes de 15 – 17g. Foram preparados um total de seis corpos de provas que foram prensadas em moldes metálicos (8 cm de comprimento X 1 cm de largura) com utilização de uma prensa hidráulica; foi utilizada a pressão de compactação de 45MPa.

### 2.5 SECAGEM DOS CORPOS CERÂMICOS

Após a obtenção dos corpos-de-prova, estes, foram submetidos à secagem em estufa a temperatura de 110 °C, até obter massa constante. Em seguida, os corpos-de-prova secos, foram medidos, em suas três dimensões, altura, comprimento e largura. Também foram pesados em balança analítica. Esses valores foram utilizados para determinar a densidade à verde dos corpos-de-prova.

### 2.6 QUEIMA DOS CORPOS CERÂMICOS

As amostras obtidas foram queimadas em forno e resfriadas naturalmente até a temperatura ambiente. Foi adotado um ciclo de queima com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com um patamar de 30 minutos, na temperatura de 1150°C.

### 2.7 ENSAIOS MECÂNICOS

Os corpos-de-prova da composição foram caracterizados após a queima por medidas de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e resistência mecânica a flexão a três pontos (RMF). Para a análise da formação de fases e observação do desenvolvimento microestrutural utilizou-se da microscopia eletrônica de varredura.

## 2.8 ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)

A absorção de água é o valor em porcentagem, da massa de água absorvida pelo corpo após sinterização. O ensaio de absorção de água foi realizado da seguinte forma: os corpos de provas foram pesados imediatamente após saída do forno em balança analítica. Consecutivamente, foram submerso em água destilada por 24 horas em recipiente de vidro. Após esse tempo foram retirados do recipiente e removidos os excessos de água superficial com um pano umedecido e imediatamente pesados para a verificação da variação de suas novas massas. O valor da absorção de água, em percentual mássico abaixo:

$$AA(\%) = \frac{Mu - Mq}{Mu} 100\%$$

Onde, AA é a absorção de água em porcentagem; Mu é a massa do corpo-de-prova saturado em água; Mq é a massa do corpo-de-prova seco. Após o cálculo da absorção de água de cada corpo-de-prova, foi tirada a média aritmética dos valores obtidos para cada grupo.

## 2.9 POROSIDADE APARENTE (PA)

O cálculo da porosidade aparente fornece o provável percentual do volume de poros abertos, após a sinterização, dos corpos-de-prova em relação ao seu volume total. A obtenção desse valor foi calculada da seguinte maneira: após a realização das pesagens dos corpos-de-prova, para o cálculo da absorção de água, também foi medida a massa dos corpos-de-prova imersos, pelo método da balança hidrostática. De posse dos três valores, Mu, Mq e massa do corpo imerso (Mi), utilizou-se a equação para a obtenção do valor, em percentual, da porosidade aparente.

$$PA(\%) = \frac{(Mu - Mq)}{Mu - Mi} 100\%$$

Sendo PA o valor calculado da porosidade aparente e Mi a massa do corpo- de-prova imerso em água.

## 2.10 TENSÃO DE RUPTURA A FLEXÃO EM TRÊS PONTOS (TRF)

A tensão de ruptura à flexão refere-se à resistência do material à flexão simples pelo método dos três pontos, segundo o método proposto por VICAT. Para a medida desta propriedade, foi utilizada uma máquina de ensaios universal, modelo AG - I 250KN, da Shimadzu, operando a uma velocidade de 0,5 mm/min.

Para obtenção dos resultados, foram realizados ensaios em seis corpos-de-prova para cada uma das formulações, sendo que o valor final foi dado pela média aritmética desses valores. Os cálculos foram efetuados automaticamente pelo software Trapezium 1.14, da Shimadzu. A Equação 5, abaixo, forneceu os resultados.

$$TRF(kg/cm^2) = \frac{3pl}{bh^2} 100\%$$

Onde, TRF é a Tensão de ruptura (kgf/cm<sup>2</sup>); P é a carga atingida no momento da ruptura (kgf); L é a distância entre os apoios do corpo de prova; b é a largura do corpo de prova e h a altura do corpo de prova.

## 2.11 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Neste tipo de microscopia, um canhão de elétrons bombardeia a amostra por meio de lentes magnéticas percorrendo a amostra na forma de uma varredura quadrada de maneira análoga a uma tela de televisão,

produzindo uma imagem similar, mas aumentada através da emissão de novos elétrons. A imagem formada apresenta um efeito tridimensional já que os elétrons gerados em função da interação feixe-matéria são fusões da profundidade em que ocorre a sua geração.

A finalidade da utilização da MEV é a verificação da distribuição e quantidades de poros abertos e fechados do produto, a superfície normal de fratura e a morfologia do material.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

A Tabela 2 apresenta a composição química obtida por análise de fluorescência por raios-X (FRX), expressa em óxidos, das matérias-primas utilizadas.

Tabela 2 – Composição química das matérias-primas utilizadas

Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MgO	Outros
Argila	59,31	33,16	2,23	1,36	0,03	2,71	1,06	0,05	0,09
Caulim	69,27	23,09	1,49	0,09	0,03	4,27	0,10	0,30	1,36
Quartzo	93,24	5,08	0,47	0,10	0,00	0,75	0,36	0,00	0,00
Pó de Vidro	65,34	1,32	0,01	10,59	21,75	0,17	0,01	0,40	0,41

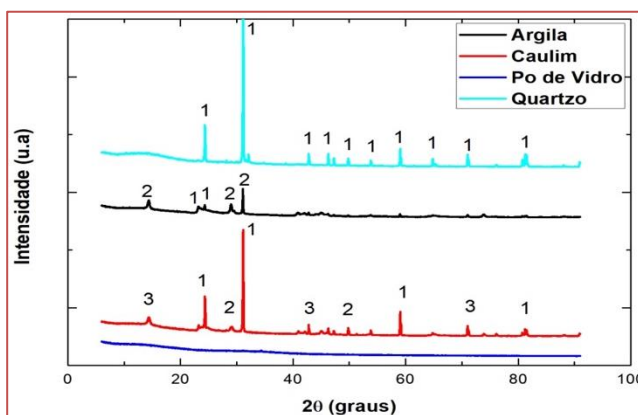
Fonte: Própria (2018)

Observa-se que as matérias-primas apresentaram composição com baixos teores de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A argila é utilizada para conferir plasticidade à massa e proporcionar uma elevada resistência mecânica ao produto final, o caulim além de conferir brancura à massa cerâmica, a caulinita é um aportador fundamental do óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que durante a fase de vitrificação da massa cerâmica torna-se um regulador do equilíbrio das reações, já o quartzo tem a função de manter um esqueleto silicoso da massa quando, por efeito do aumento da temperatura, os outros componentes amolecem, além disso, é um importante regulador da correta relação entre o óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e o óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para a formação da mullita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>), enquanto que o pó de vidro indica a possibilidade de este material agir como fundente na massa cerâmica, pois possuem uma considerável concentração de CaO (10,59%) e Na<sub>2</sub>O (21,75%), onde estes óxidos atuam como fundentes em altas temperaturas produzindo corpos vítreos.

#### 3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os Difrátogramas representados na Figura 1 permitiu identificar as composições mineralógicas das matérias-primas utilizadas na pesquisa. No Difrátograma da amostra de argila e do caulim, observaram-se picos característicos dos argilominerais: 1 (Quartzo), 2 (Caulinita) e 3 (Muscovita). No Difrátograma da amostra de quartzo, verificou-se a presença de picos característicos do quartzo. Enquanto o Difrátograma da amostra de pó de vidro não foi constatado nenhum pico característico uma vez que se trata de um material amorfo confirmando assim a ausência de fase cristalina. O Difrátograma de todas as matérias-primas corrobora com análise de fluorescência por raios-X (FRX) apresentada na tabela 1.

Figura 1- Difratoograma de Raios-X das Matérias-Primas



Fonte: Própria (2018)

### 3.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA

Na tabela 3 apresenta os valores obtidos para absorção de água da formulação.

Tabela 3 – Absorção de água

Formulação	Absorção de água (%)	Desvio Padrão (%)
Pó de Vidro como fundente	0,95	0,13

Fonte: Própria (2018)

A partir da observação da tabela 3, verifica-se uma baixa absorção de água, o que pode ser explicado pelo preenchimento dos poros durante a fusão dos óxidos fundentes presente nas massas, ocasionando assim uma redução da porosidade e garantindo assim uma resistência mecânica importante (BIFI, 2006). Valor este equivalente ao valor exigido pela norma (TÉCNICAS, 2012) para revestimento cerâmico semigrês.

### 3.4 POROSIDADE APARENTE

Na tabela 4 apresenta os valores obtidos para porosidade aparente da formulação.

Tabela 4 – Porosidade aparente

Formulação	Porosidade Aparente (%)	Desvio Padrão (%)
Pó de Vidro como fundente	1,71	0,24

Fonte: Própria (2018)

De acordo com a tabela 4 observou-se uma baixa porosidade aparente, isto pode ser explicado em virtude da eficiente formação de uma fase líquida, em que uma menor tensão superficial e a capilaridade ajudam a manter as partículas mais próximas, retraindo a peça e reduzindo desta forma a porosidade (GIBERTONI, 2008).

### 3.5 TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO

Na tabela 5 apresenta os valores obtidos para tensão de ruptura a flexão da formulação. Os valores atingidos neste ensaio estão de acordo com os valores exigidos pela norma (TÉCNICAS, 2012) referentes à resistência mecânica para o revestimento semigrês.

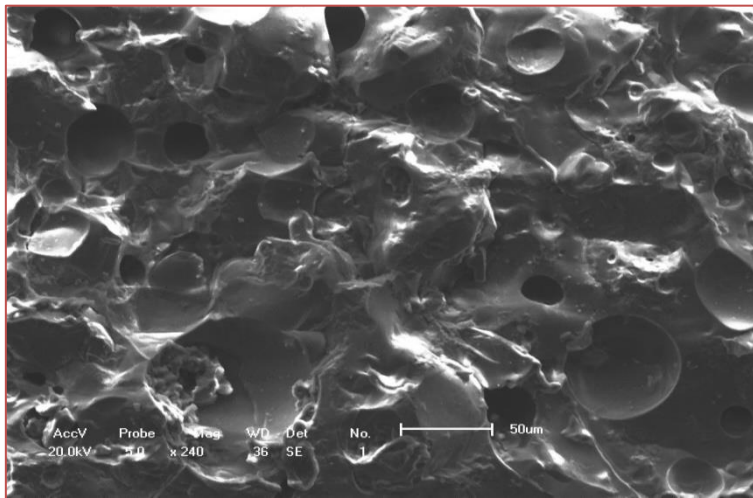
Tabela 5 – Tensão de ruptura à flexão

Formulação	Tensão de ruptura a flexão (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
Pó de Vidro como fundente	28,46	0,3

Fonte: Própria (2018)

### 3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Figura 2 - microscopia obtida em microscópio eletrônico de varredura

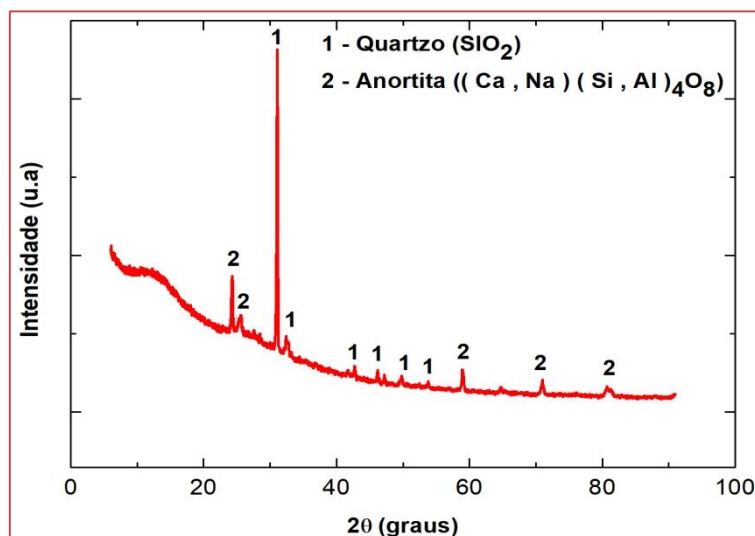


Fonte: Própria (2018)

A presença de poros na formulação pode ser explicada pela presença do pó de vidro, que funde/amolece, infiltrando-se nos poros da estrutura, aprisionando assim os gases oriundos da decomposição dos óxidos (JR, KOSHIMIZU, et al., 2010).

### 3.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA QUEIMA

Figura 3 - Difratoograma de Raios-X de queima



Fonte: Própria (2018)

Pode se observar que após a queima a composição constituiu basicamente das fases quartzo (SiO<sub>2</sub>) e Anortita (Ca,Na)(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, além de expressiva quantidade de fase vítrea. Corroborando assim com análise de FRX analisada na tabela 2 e com a micrografia apresentadas na figura 2.

#### 4 CONCLUSÃO

Com o objetivo de verificar a possibilidade de aplicação do pó de vidro em substituição total ao feldspato em composições de massas cerâmicas para revestimento semigrês pode-se concluir que:

- A composição química dos materiais estudados apresentou uma considerada concentração de óxidos de silício e alumínio que ajudara na refratariedade da composição, assim como uma expressiva concentração de óxidos fundentes estes são óxidos alcalinos que promovem a formação da fase vítrea em temperaturas mais baixas, quando apresentados em elevados teores, e essenciais para fabricação de cerâmica de baixa porosidade, como é o caso do semigrês, foi constatados também baixos teores de óxido de ferro, que poderão contribuir para uma coloração mais clara dos produtos após a queima;
- Através dos Difrátograma das amostras, verifica-se que estas apresentam picos e bandas característicos de cada material, que demonstram tratar-se de argila, caulim, quartzo e pó de vidro;
- Os corpos cerâmicos estudados apresentaram valores baixos de porosidade aparente, absorção de água e consequentemente valores consideráveis de resistência.

Com base nas conclusões apresentadas anteriormente, pode-se sugerir a utilização de pó de vidro como matéria-prima fundente em potencial para substituir totalmente o feldspato na formulação de massas cerâmicas para semigrês, uma vez que apresentou se ótimos resultados referente às propriedades físico-mecânica de acordo com a norma (TÉCNICAS, 2012).

#### REFERÊNCIAS

- [1] ABCERAM, A. B. D. C.-. INFORMAÇÕES TÉCNICAS - PROCESSOS DE FABRICAÇÃO. bceram.org.br, 2017. Disponível em: <<http://abceram.org.br/processo-de-fabricacao/>>. Acesso em: Janeiro 2018.
- [2] ANFACER. Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento, Louças Sanitárias e Congêneres. anfacer, 2017. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br/produto>>. Acesso em: Agosto 2017.
- [3] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15463: Placas cerâmicas para revestimento - Porcelanato. Rio de Janeiro. 2013.
- [4] BIFFI, G. O Grês Porcelanato - Manual de fabricação e técnica de emprego. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil Ltda, 2002.
- [5] BIFFI, G. O Grês Porcelanato: Manual de fabricação e técnicas de emprego. São Paulo: Faenza (Gruppo Editoriale), 2006.
- [6] CEPRO. Diagnóstico e diretrizes para o setor mineral do estado do Piauí Parte I - Caracterização Geral do Estado do Piauí. CEPRO - Fundação Centro de Pesquisas Econômicas e Sociais do Piauí. Teresina – PI. 2005.
- [7] G1.GLOBO.COM. Revestido de brasilidade. <http://globalceramica.com.br>, 2016. Disponível em: <<http://globalceramica.com.br/noticia.php?n=revestido-de-brasilidade>>. Acesso em: 26 Dezembro 2017.
- [8] GIBERTONI, C. ESTUDO DA PREVISIBILIDADE DE TONALIDADES NA DECORAÇÃO EM VIDRADOS TRANSPARENTES. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos - SP. 2008.
- [9] JR, J. A. B. et al. Estudo de fundentes alternativos para uso em formulações de porcelanato. Cerâmica, São carlos, 2010.
- [10] JÚNIOR, J. A. B. ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE FUNDENTES ALTERNATIVOS AO FELDSPATO EM COMPOSIÇÕES DE PORCELANATO. Dissertação Ciência e Engenharia de Materiais - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA. São Carlos. 2010.
- [11] TÉCNICAS, A. B. D. N. ISO 13006: Ceramic tiles - Definitions, classification, characteristics and marking. [S.l.]. 2012.

# Capítulo 7

## *Obtenção de cimento endodôntico radiopacificador a base de hidroxiapatita/ $N_2O_5$*

*Ítalo de Lima Farias*

*Polyana Tarciana Araújo dos Santos Leite*

*Adriano Lima da Silva*

*Hudson de Araújo Batista*

*Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa*

*Criseuda Maria Benício Barros*

**Resumo:** A hidroxiapatita é uma biocerâmica largamente utilizada em pesquisas de regeneração óssea e de tecidos dentários devido suas excelentes propriedades que incluem composição semelhante a hidroxiapatita natural nos ossos e dentes, osteocondução, osteoindução, arcabouço estrutural que atua como um 'scaffold' para o crescimento celular e outras. Porém, a fragilidade estrutural dificulta sua utilização em procedimentos clínicos diretos, que incluem cirurgias ósseas e capeamento pulpar, onde as forças mastigatórias atuam diretamente sobre o material. Desta forma, o objetivo desta pesquisa foi desenvolver um cimento a base de hidroxiapatita dopado com radiopacificador óxido de nióbio. Para isso, sintetizou-se hidroxiapatita pelo método úmido de precipitação, e um hidrogel de carboximetilcelulose, glicerina e água. Estes foram misturados juntamente com silicato de cálcio e um agente radiopacificador o óxido de nióbio, para obter o cimento. Os produtos foram caracterizados quanto a estrutura, morfologia, tempo de presa, pH, consistência e aspecto radiográfico. Os resultados mostraram que foi possível obter os cimentos propostos pela mistura do hidrogel com hidroxiapatita e silicato de cálcio dopado com óxido de nióbio, os quais apresentaram uma estrutura porosa que pode permitir o crescimento e proliferação celular, com radiopacidade aceitável e consistência ideal para ser utilizado em procedimento endodôntico como capeamento pulpar. O cimento mostrou ter um pH básico o que contribui para sua bioatividade e ação antimicrobiana. Porém, o tempo de secagem foi prolongado. Desta forma, pode-se concluir que o cimento sintetizado pode ser indicado para procedimento endodôntico de reparação dentária como, por exemplo, capeamento pulpar direto ou indireto e retroobturações após apicectomia e/ou em procedimentos de reparação óssea.

**Palavras-Chave:** Hidroxiapatita. Materiais biocompatíveis. Regeneração óssea.



## 1 INTRODUÇÃO

A hidroxiapatita (HAp) sintética tem sido utilizada como substituinte ósseo devido sua composição semelhante a natural encontrada nos ossos e dentes humanos, sendo adequada sua utilização devido a sua resistência, cor adequada e baixa condutividade térmica e elétrica. Além disso, ela aumenta a proliferação, adesão e mineralização osteoblástica (Costa et al., 2009; Oliveira et al., 2016; Zandparsa, 2014). Propriedades como osteocondução, indução de mineralização pela produção contínua de pontes de dentina, resposta celular e vascular favorável, sem mudanças nos padrões de inflamação, fácil fabricação e baixo custo fundamentam sua indicação em processos reparadores de tecidos como osso e dente (Kolmas et al., 2015).

A indicação da HAp como biomaterial capaz de induzir a regeneração óssea e dentinária, como fonte de íons cálcio e fosfato é consolidada na literatura (Nevins; Cymerman, 2015). Sua utilização inclui cirurgias de implantes ósseo, reparação óssea e reparação dentária, formando ligações químicas diretas com o osso no sítio de inserção do biomaterial, contribuindo para a propriedade de osteocondução (Sa et al., 2015).

A utilização da HAp em cimentos endodônticos foi reportada por Barros (2013), quando comparou a propriedade de neoformação óssea e efeito osteocondutor da HAp e do cimento endodôntico MTA (agregado de trióxido mineral) em fêmur de ratos. O autor verificou na análise histomorfológica que a HAp induziu a neoformação óssea intensa após 45 dias com selamento total do defeito produzido, enquanto o MTA o grau de neoformação óssea foi moderado. Na análise radiográfica a HAp apresentou-se pouco radiopaca, o que pode impedir o acompanhamento deste material por radiografias a longo prazo. Porém, na região do defeito ósseo além de onde a HAp foi implantada foi possível observar uma radiopacidade maior em comparação com o tecido ósseo sadio, que correspondem a indução mais intensa de neoformação óssea em toda região afetada.

Historicamente, o hidróxido de cálcio é o material mais utilizado para procedimentos de capeamento pulpar devido ao seu elevado pH alcalino, possuindo importantes propriedades como potencial bactericida, bacteriostático, estimula a ação de fibroblastos e o controla reabsorções internas. Porém, sua alta solubilidade e degradação, defeitos na formação de pontes de dentina, baixa adesão e alto valor de pH inicial torna a busca por novos materiais (Hilton, 2009).

A HAp vem ganhando destaque para ser utilizada em procedimentos de reparação óssea e dentária (Delfino et al., 2010; Lee et al., 2014). Além disso, Antonijevic et al., (2015) sugerem que a presença de HAp usada para capeamento pulpar confere maior resistência mecânica a estes cimentos, pois há formação de fluorapatita a partir da substituição de  $-OH$  da HAp por  $-F$  advindos do cimento dentário. Os estudos de Danilovic (2008), Hayashi et al., (1999), Shayegan et al., (2010) e Swarup et al., (2014) sobre capeamento pulpar direto com hidroxiapatita em animais atestam a ocorrência de resposta biológica com formação mais rápida e completa de pontes de dentina, em comparação com o hidróxido de cálcio.

Porém, a baixa resistência mecânica da hidroxiapatita (HAp), fragilidade e instabilidade química na área implantada limitam seu uso em áreas que demandam alta resistência contra esforços mecânicos (Uskokovic; Wu, 2016). Além disso, de acordo com os estudos de Machado; Pinheiro, (2015) e Uskokovic; Wu, (2016), a HAp isolada ou associada a um detergente como tergentol não possui atividade antimicrobiana contra *Streptococcus mutans*, microrganismos constantemente associados a lesões cáries, bem como não possui um valor de radiopacidade considerável que permita sua avaliação quando in vivo (Barros, 2013).

Nesse contexto esse trabalho propõe obter um cimento biocerâmico a base de HAp dopado com o agente radiopacificador Nb2O5 para ser utilizado em procedimentos endodônticos de regeneração dentária. Para tanto, uma avaliação da estrutura, morfologia e propriedade física dos cimentos, assim como sua radiopacidade será investigada.

### 1.1 CIMENTOS ENDODÔNTICOS

A endodontia vem sofrendo um processo de evolução bastante considerável sob o ponto de vista de desenvolvimento e aplicação de novos materiais obturadores. Assim, procedimentos que eram realizados de forma empírica, estão sendo nos últimos anos alicerçados em bases científicas, procurando apoiar-se nas respostas biológicas e no conhecimento de como os materiais utilizados nos tratamentos interagem com os tecidos apicais e periapicais, reafirmando a importância das características físico-químicas dos mesmos. Todas as fases do tratamento endodôntico são muito importantes e interdependentes (Camêlo et al., 2019).

A obturação do canal radicular, após o preparo biomecânico, é a etapa fundamental e determinante no sucesso do tratamento endodôntico convencional, por meio de materiais que não interfiram, e se possível, estimulem o processo de reparo tecidual (Vivan et al., 2013). Independentemente de sua composição química, os cimentos devem possuir uma série de características: não serem agentes putrefativos; terem qualidades antisépticas permanentes; serem de fácil introdução no canal; não descolorirem as estruturas dentais; serem biocompatíveis; não serem porosos e manterem-se estáveis dimensionalmente; serem de fácil remoção do interior do canal se necessário; apresentarem radiopacidade; apresentarem adesividade as paredes do canal radicular e possibilitarem uma consistência satisfatória (Tanomaru et al., 2016).

Na prática, tem-se observado a impossibilidade de um material preencher todas as características desejáveis para um cimento obturador dos canais radiculares. O que normalmente ocorre é a prevalência de algumas delas em detrimento de outras. Porém, apesar de não existir somente um material que possua todas essas características, os esforços dos pesquisadores são incessantes na tentativa de encontrar o material obturador ideal para a finalidade desejada (Vivan et al., 2013).

Devido à ocorrência dos fosfatos de cálcio em ossos e dentes, os cimentos de fosfato de cálcio são tipicamente misturas de pó de fosfato de cálcio e fosfato de sódio em meio líquido, formando assim uma pasta que endurece espontaneamente a temperatura ambiente ou corpórea, de forma que um ou mais constituintes do pó são dissolvidos e um ou mais compostos são precipitados, tendo como resultado um ou mais formas de fosfatos de cálcio (Dorozhkin, 2015b).

Os cimentos de fosfatos de cálcio (CaP) possuem composição de fases cristalinas e resposta biológica similares às biocerâmicas de fosfato de cálcio, mas com a diferença de que estes podem ser facilmente moldados e adaptados ao local de aplicação, conforme relatado em diversos estudos (Delfino et al., 2010; Sinhoreti, Vitti e Sobrinho, 2013; Šupová, 2015). Estes materiais são biodegradáveis e multicomponentes, constituídos por uma fase sólida inorgânica e uma fase líquida, os quais, ao serem misturados, formam uma pasta que enrijece espontaneamente à temperatura ambiente ou corporal, como resultado da precipitação de um ou vários fosfatos de cálcio (Vallet-Regí; José María González-Calbet, 2004).

Durante a reação de precipitação, os cristais de CaP crescem e entrecruzam-se, proporcionando, assim, a rigidez mecânica do cimento. A fase inorgânica pode ser composta por um ou mais fosfatos de cálcio e a fase líquida é constituída de água ou soluções aquosas. Diversas características tornam os cimentos de fosfatos de cálcio atrativos para utilização como enxertos e substitutos ósseos, tais como a facilidade de manipulação e atoxicidade; a possibilidade de serem injetados, o que torna os processos cirúrgicos menos invasivos; a capacidade de apresentar solidificação in situ, sem geração de calor apreciável e o bom ajuste ao local do implante, mesmo em defeitos geometricamente complexos, garantindo maior contato do tecido com o biomaterial (Xin et al., 2005).

Além disso, há a possibilidade de incorporação nestes materiais de fatores de crescimento para estimular reações biológicas específicas e de fármacos para a liberação controlada em locais pré-determinados do sistema esquelético. Em procedimentos cirúrgicos onde há a necessidade de reparação óssea, muitas pesquisas vêm adicionando a HAp na composição de cimentos endodônticos na tentativa de melhorar as propriedades físico-químicas e biológicas desses materiais (Sinhoreti; Vitti; Sobrinho, 2013).

A hidroxiapatita deficiente em cálcio é a que mais se assemelha com as características mineralógicas da estrutura óssea (Paul, 2015). Comercialmente, a HAp sintética pode ser encontrada como componente principal em alguns cimentos endodônticos como Bioseal (Ogna Laboratori Farmaceutici, Muggiò, Itália) e Apatite Root Sealer I, II e III (Dentsply-Sankin, Tóquio, Japão) (Sinhoreti; Vitti; Sobrinho, 2013). Em escala de laboratório a HAp como fase majoritária acompanhada de outros CaP pode ser sintetizada com eficiência por diversos métodos químicos, como exemplo temos: síntese hidrotérmica (Batista et al., 2016; Nasker et al., 2019), método sol-gel, (Shemshad et al., 2019) precipitação (Barandehfard et al., 2019; Sarkar, et al., 2019) e reação de combustão (Leite et al., 2018). Após a etapa de calcinação em temperaturas variando de 900 a 1300oC dependendo do tratamento térmico e das condições de atmosférica a HAp pode ser encontrada de forma monofásica (Chen et al., 2019).

## 1.2 ADESÃO E PROPRIEDADES ANTIMICROBIANAS DOS CIMENTOS ENDODÔNTICOS

A adesão do cimento endodôntico pode ser simplesmente definida como a sua capacidade de aderir à dentina. Ainda não foi relatado na literatura um método padrão usado para medir a adesão de um cimento à dentina radicular; portanto, o potencial de adesão do material de enchimento é comumente testado usando microinfiltração e testes de força de ligação. A capacidade de vedação, também, está relacionada à sua solubilidade e à sua ligação aos cones de enchimento da dentina e do canal radicular (Schwartz, 2006).

Diversos estudos avaliaram as habilidades de selagem de diferentes cimentos à base de biocerâmicas in vitro. Independentemente das diferentes metodologias utilizadas, verificou-se que a capacidade de vedação dos selantes à base de biocerâmicas era satisfatória e comparável a outros selantes comercialmente disponíveis (Yang et al., 2007; Weller et al., 2008; Oliveira et al., 2015). No entanto, até recentemente, havia uma escassez de literatura sobre a capacidade de selagem a longo prazo ou os resultados clínicos associados aos selantes à base de biocerâmica (Al-Haddad; Aziz, 2016).

A atividade antimicrobiana pode aumentar a taxa de sucesso de tratamentos endodônticos, pois eliminam infecções residuais, sejam bactérias advindas do tratamento do elemento dentário ou que se infiltraram posteriormente (Al-Haddad; Aziz, 2016). De acordo com a literatura, as principais propriedades antimicrobianas dos cimentos estão em sua alcalinidade e liberação de íons de cálcio (Desai; Chandler, 2009) que estimulam o reparo através da deposição de tecido mineralizado. Dois métodos são comumente usados para avaliar a atividade antibacteriana de selantes de canais radicais baseados em biocerâmica: o teste de difusão de ágar (Guerreiro Tanomaru et al., 2014) e o teste de contato direto (Morgental et al., 2011).

### 1.3 TEMPOS DE PRESA E COMPORTAMENTO EM MEIO BIOLÓGICO

Não existe um critério geral ou norma sobre o valor ótimo que deve ter este parâmetro para as diferentes aplicações clínicas. No entanto são aceitos tempos de pega iniciais entre 4-8 min e tempos finais entre 10-15 min. De maneira geral, é conveniente que os cimentos endureçam em tempos curtos, embora o cirurgião deva ter tempo suficiente para moldar e implantar o cimento no sítio cirúrgico (Driessens; Planell; Gil, 1996).

O tamanho de partícula da matéria-prima inicial desempenha um papel importante na pega e propriedades finais do cimento. Uma vez que a reação ocorre por mecanismo de dissolução-precipitação, quanto menores as partículas, mais rápida será a dissolução e maior será a velocidade de endurecimento devido à precipitação de uma nova fase. Um dos requisitos que deve cumprir um cimento desenhado para aplicações biomédicas é a capacidade de dar pega e endurecer em condições fisiológicas que supõem, entre outras coisas, um alto grau de umidade. Não é suficiente que o material dê pega em condições atmosféricas, e sim também em contato com o sangue e os fluidos fisiológicos sem sofrer danos estruturais. A avaliação desta propriedade mediante técnicas experimentais tem permitido o desenho de formulações de cimentos estáveis quando submersos em uma fase líquida logo depois da mistura, dando solução, assim, a alguns problemas relacionados com a aplicabilidade do material (Fernández et al., 1996).

### 1.4 POLÍMEROS COMO REDE DE SUSTENTAÇÃO PARA A HAP

A pesquisa por novos biomateriais obtidos a partir de uma matriz orgânica polimérica reforçada por uma matriz inorgânica nanoparticulada como as cerâmicas é uma constante (Cucuruz et al., 2016). A avaliação dos CaP adicionados a uma matriz de hidrogel para aplicação em regeneração óssea e dentária in vitro e in vivo tem demonstrado a capacidade de formação de uma matriz extracelular mineralizada após 1 mês (Tommasi et al., 2016). A HAp ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) é uma biocerâmica de fosfato de cálcio naturalmente presente nos tecidos ósseos e dentários humano, o que favorece sua bioatividade, biocompatibilidade e ancoragem superficial (Bonadio et al., 2013).

A incorporação de nanohidroxiapatita a uma matriz polimérica confere rigidez estrutural para que hidrogéis de polissacarídeos possam ser utilizados na engenharia tecidual. Teti et al., (2015) avaliaram a capacidade osteogênica e de diferenciação odontogênica de células tronco de polpa dental cultivadas em uma matriz de hidrogel de carboximetilcelulose (CMC) com e sem HAp. Os resultados mostraram boa adesão e viabilidade celular sobre o hidrogel com HAp em comparação com o hidrogel sem HAp. Após 7 dias a capacidade de diferenciação das células tronco em células de linhagem osteogênica e odontogênica foi observada, sendo este hidrogel um promissor material para reparação celular do complexo dentino-pulpar e periodontal.

A propriedade de osteocondução da HAp deve-se a sua estrutura porosa, conexão interparticular e biodegradabilidade do fosfato de cálcio, que permite crescimento celular e reparação tecidual. Assim, sua utilização na engenharia tecidual para fabricação de scaffolds em conjunto com um material polimérico para lhe conferir integridade mecânica é indicada (Uskokovic; Wu, 2016). A propriedade de osteoindução da HAp é questionada e muitas vezes esquecida, mas sua inibição pode ser explicada devido ao fato de que a administração de drogas osteoinibitórias como a clindamicina pode interferir na expressão osteogênica

genética. A osteoindução da HAp deve-se a regulação da sialoproteína óssea BSP, além da própria configuração particular: tamanho da partícula (nanopartículas induzem mais regeneração que micropartículas), extensão de aglomeração, carga superficial e topografia (Uskokovic; Wu, 2016).

A redução na proporção de HAp não compromete as propriedades mecânicas e biológicas do cimento (Sa et al., 2016). Oliveira et al., (2016) sintetizaram um cimento a partir da mistura de aluminato de cálcio com HAp na proporção de até 10% do peso do cimento. Os produtos obtidos possuíram alta resistência a compressão e porosidades semelhantes, a pesar de ser menor que a porosidade da HAp pura, com formação de apatita em sua superfície quando testado em SBF.

Para formação do cimento é necessário primeiro a formação de um hidrogel com uma matriz polimérica específica para em seguida ser inserido os materiais nanoparticulados. Os hidrogéis formados com a rede polimérica reticulada terá capacidade de absorção e retenção de água, produzida pela reação simples de um ou mais monômeros, resultando em excelentes propriedades como a flexibilidade semelhante aos tecidos naturais em decorrência da água em sua estrutura. Hidrogéis sintetizados a partir de polímeros naturais como polissacarídeos ou proteínas de animais, plantas e algas marinhas são em geral não tóxicos e biodegradáveis (Ahmed, 2015). Eles são utilizados em diversos produtos do dia-a-dia humano, como na fabricação de lentes de contato, produtos de higiene e curativos. Porém, seu uso como liberadores de fármacos e como 'scaffold' na engenharia tecidual é limitado, requerendo melhoras em suas propriedades e redução dos custos de produção para alcançar o mercado de forma efetiva (Caló; Khutoryanskiy, 2015).

Segundo Shetty et al., (2014) o veículo ideal deve permitir uma liberação gradual e lenta de íons cálcio e hidroxila, tendo um papel importante em todo processo, pois determina a velocidade de dissociação iônica fazendo com que o material enxertado possa ser solubilizado e reabsorvido na estrutura dentária. Logo, ele tem uma relação direta com a concentração e atividade antimicrobiana.

A atuação da carboximetilcelulose (CMC) como uma rede de sustentação de partículas bioativas como a HAp se torna bastante atrativa pelos pesquisadores. Isso se deve ao fato que, a CMC é um derivado da celulose de baixo custo, amplamente utilizada no meio industrial para preparação de hidrogéis, pois apresenta como algumas propriedades boa solubilidade em água, presença de grupos reativos hidroxil e carboximetil, viscosidade, transparência, não é citotóxico, biocompatibilidade e biodegradabilidade (Fekete et al., 2015; Sainitya et al., 2015; Yadollahi; Namazi et al., 2013; Yadollahi et al., 2015).

Soluções puras de CMC são ligeiramente alcalinas ( $\text{pH} \approx 7.4$ ) e possuem boa viscosidade (Fekete et al., 2015), mas não possuem atividade antimicrobiana (Yadollahi et al., 2015) e não conferem resistência mecânica aos materiais (Tommasi et al., 2016). Assim, o uso da CMC na indústria farmacêutica e alimentícia é aprovado nos EUA pela FDA (Gupta; Nicoll, 2014). Muitos biomateriais utilizam a CMC como matriz orgânica (Oliveira et al., 2015). Alguns estudos reportam o uso da CMC na formação de hidrogéis com resultados atrativos na formação de cimentos ósseos. Por exemplo, podemos citar:

Kono (2014) obteve um hidrogel a partir de CMC e polietilenoglicol, o qual demonstrou ser biodegradável e funciona como uma esponja que adsorve e libera proteínas, propriedade importante para aplicação em liberação de fármacos, por exemplo.

Teixeira (2013) obteve um compósito a base de hidroxiapatita e de um hidrogel obtido pela mistura de CMC, glicerina e água, composição semelhante ao Radiesse®, um produto a base de HAp comercializado para preenchimento dermatológico, com ótimas propriedades físicas e biológicas comprovadas.

An et al., (2016) avaliaram a capacidade dos cimentos de fosfato de cálcio de resistir à desintegração quando em contato com sangue e outros fluídos corporais após sua aplicação cirúrgica definida como coesão, e dentre várias manobras para melhorar esta propriedade, a adição de uma solução polimérica viscosa como a CMC foi a melhor alternativa.

Zhang et al., (2015) visando melhorar propriedades mecânicas e tempo de presa de materiais cerâmicos de uso odontológico, avaliaram a utilização da CMC em cimentos ósseos a base de silicato de cálcio e água destilada. Os resultados mostraram que a incorporação de 0,10% de CMC apresentou os melhores resultados na redução do tempo de presa e aumento da resistência a compressão, o que pode estar relacionado a formação de uma fina rede de polímero que aumenta a resistência a compressão do cimento.

Chen; Liu, (2016) demonstraram que hidrogéis a base de CMC direcionam a acumulação, diferenciação e organização de células tronco mesenquimais humanas para elaboração de matrizes extracelulares nativas condrogênicas, o que depende da difusão dos constituintes deste hidrogel e as diferenças quantificáveis na densidade de reticulação do polímero que deve ser baixa.

Gupta; Nicoll, (2014) avaliaram in vivo a concentração de 1,5% até 3,5% de hidrogéis de CMC na deposição de matriz extracelular após mais de 40 dias, concluindo que esta deposição foi maior em baixas concentrações de CMC, o que foi relacionado a menor densidade de CMC que permite a difusão celular. A concentração de 1,5% proporcionou os mais elevados níveis de expressão genética de colágeno II em até 7 dias, com maior acumulação de glicosaminoglicanos com 42 dias. Esta matriz extracelular formada teve uma distribuição homogênea mais bem distribuída comparada a CMC em maiores porcentagens e a degradação do polímero é iniciada em cerca de 6 semanas.

An et al., (2016) e Teixeira (2013) demonstraram que o valor da CMC em 2% é a quantidade recomendada para cosméticos e alimentos para atuar como retentor de água e estabilizador de dispersão, que em conjunto com o silicato de cálcio atua na redução do tempo de secagem devido a sua capacidade de absorção de água.

Buffa et al., (2016) mostraram que os hidrogéis para reparação óssea com concentração de CMC abaixo de 2% (p / v) eram mecanicamente instáveis e aqueles acima de 4% (p / v) impediam a manipulação do polímero e a distribuição da matriz celular.

Grosfeld et al., (2017) avaliaram as propriedades de degradabilidade e de indução de neoformação óssea in vivo do Bio-Oss® a um cimento de fosfato de cálcio com 1,5% de CMC. A neoformação óssea foi maior para o Bio-Oss de 0 a 6 semanas. Porém, de 6 a 26 semanas a neoformação óssea foi maior para o cimento de fosfato de cálcio com CMC. A adição de CMC diminuiu a degradação precoce do material e retardou a neoformação óssea. Porém, como o principal objetivo dos implantes é que sejam absorvidos na mesma taxa de regeneração óssea, este material mostrou-se eficaz, uma vez que sua baixa taxa de reabsorção evitou o aparecimento de tecido fibroso cicatricial, mas permitiu neo-crescimento ósseo.

Jeong et al, (2018) investigaram a melhoria da resistência mecânica dos hidrogéis à base de carboximetilcelulose (CMC) pela adição de ciclodextrina (cm $\beta$ CD). Os hidrogéis foram sintetizados cruzando-se com CDCD ou com CD, com celulose (CEL) e CMC, para avaliar sua capacidade mecânica intrínseca e capacidade de intumescimento. O módulo de armazenamento do gel cm $\beta$ CD / CMC foi quase oito vezes maior do que o do gel CMC apenas em testes de reologia; a resistência à compressão também foi aprimorada enquanto ainda mantinha a capacidade de alto volume. Foi também investigado a capacidade de carga de fármaco e as propriedades de liberação subsequentes, utilizando tet-racycline como um modelo de droga. Os hidrogéis cm $\beta$ CD / CMC mostraram a capacidade de carga de tetraciclina mais eficaz com a maior atividade antibacteriana entre todos os hidrogéis.

Zhong et al, (2019), produziram uma série de hidrogéis de carboximetilcelulose modificada por dopamina (CMC-DA) preparada in situ usando reticulação enzimática na presença de peroxidase de rábano (HRP) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O biomimético CMC-DA hidrogel exibiu cerca de 6 vezes a força de adesão ao tecido úmido melhorada (28,5 kPa) sobre o ponto de fibrocimento comercial. Além disso, o tempo de gelificação, a taxa de inchamento e a propriedade reológica do hidrogel podem ser simplesmente controlados pela alteração das concentrações dos polímeros HRP, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e CMC-DA. Os géis também exibiram boa biodegradação e biocompatibilidade in vitro.

## 1.5 RADIOPACIFICADORES

A radiopacidade é uma importante propriedade que deve ser levada em consideração em materiais de uso endodôntico, de acordo com a ISO 6876/2012, a qual estabelece que estes materiais devem apresentar radiopacidade no mínimo correspondente a 3.0 mm de alumínio (Al). Radiograficamente permitirá ao profissional verificar o correto preenchimento do canal radicular pelos materiais obturadores, mostrar o correto limite apical de obturação e controles futuros com finalidade de verificação de sucesso da terapia endodôntica (Vivan et al., 2013).

Essa propriedade se tornou padronizada para materiais restauradores odontológicos com o surgimento da norma ISO 4049:2009, que estabeleceu que estes materiais devem apresentar radiopacidade igual ou superior à densidade radiográfica da dentina que, por sua vez, possui esta propriedade semelhante à do alumínio (1:1). Quando a radiopacidade do material restaurador é menor que a da dentina, o diagnóstico diferencial por meio de imagens fica comprometido. A radiopacidade do esmalte é superior à da dentina (equivalente a 2 mm em alumínio), sendo que os materiais com propriedade equivalente a este valor apresentam relevante visualização nas radiografias (Fonseca et al., 2006). A Figura 1 exibe a radiografia do dente 36 após intervenção endodôntica e tratamento com o cimento comercial BC Sealler, que utiliza biomateriais cerâmicos, após seis meses, evidenciando o seu comportamento radiopaco. Esta propriedade deve ser sempre superior àquela apresentada pelas estruturas dentais (esmalte e dentina) (Devito;

Ortega; Haiter-Neto, 2004) para que se consiga diferenciá-los, através de exames radiográficos complementares, de diversas situações clínicas, como por exemplo: na detecção de cárie secundária, contornos inadequados, extravasamento de material e falhas na cimentação (Takeshita et al., 2004).

Figura 1 - Radiografia de um elemento dentário após intervenção endodôntica e aplicação de cimento biocerâmico (Debelian; Trope, 2016)



Até o final da década de 80, os estudos sobre radiopacidade de materiais obturadores foram predominantemente realizados empregando o método do fotodensitômetro para leitura de radiopacidade em películas radiográficas, de acordo com as recomendações da American Dental Association (ADA) (ADA SPECIFICATION N° 57, 1984). Nesse método, a radiopacidade do cimento é comparada com uma escala de alumínio com degraus de diferentes espessuras, sendo feita a equivalência da radiopacidade em milímetros de alumínio. Estudos mais recentes sobre radiopacidade de cimentos têm utilizado a radiografia digital ou imagens digitalizadas (Verner, Elizabeth E Nogueira, 2011; Werlang et al., 2015; Pekkan, 2016), pois este método radiográfico necessita menor tempo de exposição e elimina a etapa do processamento químico, responsável pelas variações na qualidade da imagem, além de permitir melhor observação da densidade e do contraste radiográfico.

A adição de um radiopacificador é necessária porque de acordo com Antonijevic et al., (2015), Viapina et al., (2014) e Barros (2013), os cimentos de silicato de cálcio e a HAp têm baixa radiopacidade, sendo necessário acrescentar um radiopacificador em sua formulação que não interfira em suas propriedades físicas e biológicas.

Saghiri et al., (2015) avaliaram o impacto do aditivo radiopaco, do óxido de bismuto, sobre o tamanho das partículas nas propriedades físicas, e radiopacidade do tricálcio cimentos à base de silicatos. E concluiu que a adição de 20% de óxido de bismuto melhorou as propriedades físicas do CSC sem alterações significativas na radiopacidade.

Cetenovic et al., (2017) investigaram a biocompatibilidade de novos materiais endodônticos baseados em silicatos de cobre nanosintetizados e combinados com diferentes radiopacificadores, e concluiu com seus estudos que esses materiais possuem biocompatibilidade e bioatividade, pois provocaram uma resposta biológica favorável, sendo considerado assim especialmente um bom candidato para futuras investigações clínicas.

As características radiopacificadoras de um material são definidas pelas substâncias contidas em sua composição, sendo os óxidos de zinco, estrôncio, bismuto, bário, nióbio e lantânio, materiais com elevado número atômico presentes nas constituições dos diversos materiais odontológicos (Salzedas, Louzada e Oliveira Filho, 2006; Pekkan, 2016). Muitos fatores como a espessura do material, a angulação do feixe de raios X, o tipo de película radiográfica ou sistema digital empregado e alterações na proporção pó/liquido durante a manipulação do material podem afetar esta resposta dos agentes cimentantes, mas a sua composição parece ser o mais importante (Dukic et al., 2012; Pekkan, 2016).

Dentre os vários materiais radiopacificadores alternativos utilizados, o óxido de nióbio tem um grande interesse potencial. Isso se deve pôr, o nióbio ser um metal biocompatível, osteocondutor e resistente a corrosão, bastante utilizado para fabricação de implantes. Como outros metais de transição e seus óxidos, o nióbio é um catalisador heterogêneo em numerosas reações, apresentando também propriedades fotocatalíticas (Leitune et al., 2013). Os óxidos de nióbio possuem um sistema complexo de muitas fases e polimorfismo, e isto pode ser demonstrado pela dificuldade em sintetizá-lo em uma única fase. Porém, o pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ou simplesmente óxido de nióbio é a fase mais estável dos óxidos de nióbio,

podendo ocorrer numa forma amorfa, geralmente como um pó branco. É considerado um semicondutor ou isolante e sua estabilidade química e baixa citotoxicidade tem embasado seu uso para fabricação de lentes de contato óticas (Nico et al., 2016).

O Nb2O5 tem a capacidade de induzir a deposição de minerais sobre sua superfície, o que leva a um melhor potencial bioativo, onde este agente radiopacificador não interfere na biocompatibilidade dos materiais, mas age favorecendo a interação iônica (Viapina et al., 2014). Sua biocompatibilidade e osteointegração está relacionada a forma de óxido, decorrente da exposição do metal ao ar ou solução aquosa eletrolítica. Este óxido é hidroxilado e tem caráter anfotérico ou bipolar, interagindo de forma compatível com os compostos químicos e celulares in vivo (Bartolomé et al., 2016).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

A HAp foi sintetizada por precipitação úmida (Saeri et al., 2003; Barandehfard et al., 2019; Sarkar, et al., 2019), usando soluções diluídas em água deionizada de ácido fosfórico (H3PO4) (Vetec® - 85% P.A) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)2) (Vetec® - 95% P. A). Para sintetizar o hidrogel, utilizou-se carboximetilcelulose de sódio (Sigma-Aldrich® - 100% P.A) e glicerina (FMaia® - 99,5% P.A) diluídos em água deionizada. Como agente radiopacificador foi usado o óxido de nióbio (Nb2O5) (99% P.A) (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM®). O silicato de cálcio (CaSiO3) utilizado na formulação dos cimentos foi adquirido da Sigma-Aldrich®, com grau de pureza de 87% (P.A).

### 2.2 OBTENÇÃO DOS CIMENTOS

Para obtenção dos cimentos propostos, tomou-se inicialmente como base a metodologia proposta por Teixeira (2013) para obtenção de um material de preenchimento dérmico, a qual estabeleceu uma proporção de 30% de HAp e 70% de hidrogel. O material de referência foi composto por 53,4% de H2O, 22,40% de glicerina, 2,85% de CMC e 21,35% de HAp. Esse material foi designado o cimento de referência C0. Seguidamente foram obtidos os cimentos C1, C2 e CNb modificando as concentrações de cada componente conforme descrito na Tabela 1, e adicionando silicato de cálcio e radiopacificador Nb2O5.

Tabela 1 – Composições dos cimentos endodônticos.

Cimentos	Água Deionizada g (%)	Glicerina g (%)	CMC g (%)	HAp g (%)	CaSiO3 g (%)	Ni2O5 g (%)	Peso total g (%)
C0	18,75 (53,4)	7,87 (22,40)	1 (2,85)	7,5 (21,35)	-	-	35,12 (100)
C1	18,75 (46,5)	7,9 (19,5)	1 (4)	5,5 (22)	2 (8)	-	37 (100)
C2	20,72 (56)	4,48 (12)	0,74 (2)	6,66 (18)	4,44 (12)	-	37 (100)
CNb	20,72 (56)	4,48 (12)	0,74 (2)	5,55 (15)	3,33 (9)	2,22 (6)	37 (100)

Para obtenção do hidrogel, foi misturado 25 mL de água e glicerina em um becker de 600 mL e mantida sob agitação magnética em uma placa de aquecimento modelo BIOSTAR até atingir 50°C, sendo então adicionada CMC mantendo-se sob agitação por 1h para evitar a formação de grumos, obtendo-se um hidrogel translúcido. Em seguida foram adicionados HAp, CaSiO3, N2O5, mantendo-se sob agitação mecânica constante por mais 1h em um agitador Fisaton 712, a 10 rotações por minuto (RPM) para mistura total do pó com o hidrogel. O material obtido foi avaliado quanto a fluidez, consistência e tempo de secagem.

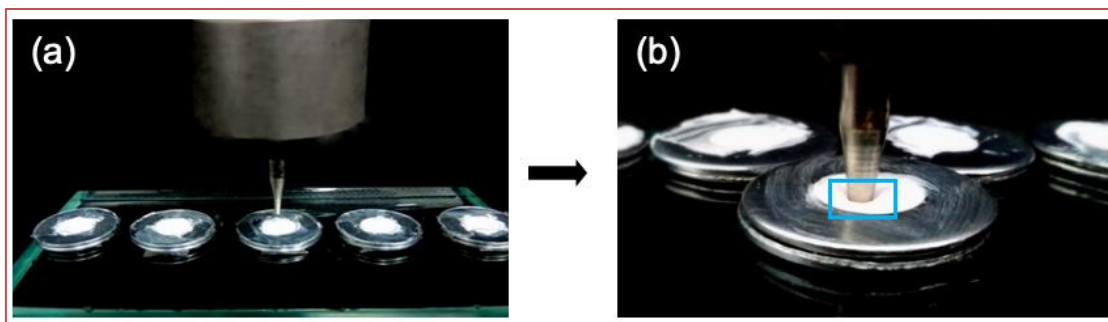
## 2.3 CARACTERIZAÇÃO

A determinação das fases presentes, cristalinidade, e o tamanho de cristalito foram determinados a partir dos dados de difração utilizando um difratômetro de raio-X BRUKER (modelo D2 PHASER) no intervalo de varredura de  $2\theta$ , entre 10 e 90 graus. A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios X, principal da fase majoritária mediante a deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão).

Os espectros de FTIR foram obtidos usando um espectrômetro modelo VERTEX 70FT-IR da BRUKER, entre 4000 e 400 $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras. Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características dos materiais avaliados. A presença de bandas vibracionais, localizadas na região de um número de onda, indica o tipo de grupos funcionais presente na estrutura de uma molécula. A morfologia das amostras foi obtida por dois Microscópios Eletrônicos de Varredura (MEV), marca TESCAN, modelo VEGA3.

O tempo de presa foi avaliado seguindo a ISO 6876/2012 (Figura 2), utilizando uma agulha de Gilmore para presa inicial (massa de  $\approx 113\text{g}$ ) e final (massa de  $\approx 453\text{g}$ ), sendo os cimentos distribuídos em 5 corpos de prova cada de 10mm de diâmetro e 2mm de altura. A agulha foi baixada sobre os discos do material avaliado a cada minuto, sendo considerado o tempo de presa final quando o material não fosse mais marcado pela ponta da agulha.

Figura 2 – Avaliação do tempo de presa: (a) agulha de Gilmore colocada sobre as amostras; (b) destaque na marcação da agulha na superfície do material indicando que este ainda não atingiu presa mecânica e, portanto, não secou.



A análise da trabalhabilidade ou consistência do material foi realizada pela mesma metodologia sugerida por Barros (2013), na qual foi manipulado em uma placa de vidro com uma espátula metálica 1g dos cimentos avaliados, na qual foi dada ao material uma conformidade de um cone (Figura 3). Utilizou-se um paquímetro digital (Stainless Hardened®) para verificar a altura formada do cone dos cimentos, onde infere-se que quanto maior a altura do cone, mais consistente é o material. Paralelamente a análise de trabalhabilidade, a fluidez dos cimentos foi avaliada por meio da capacidade dos cimentos experimentais em passar por uma seringa de 3 mL, o que pode propiciar sua aplicação por métodos pouco invasivos como pontas de seringas (Figura 4).

Figura 3 – Material para avaliação da trabalhabilidade (consistência): (a) paquímetro digital; (b) verificação da altura do cone formado pelo compósito avaliado.

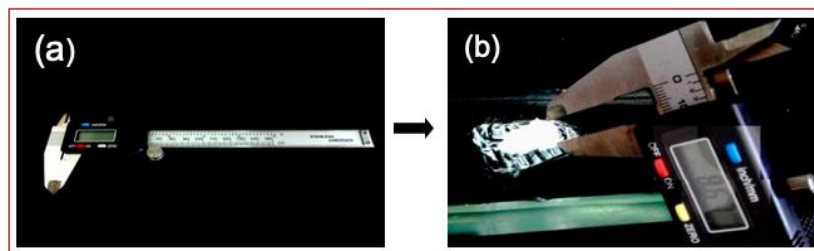
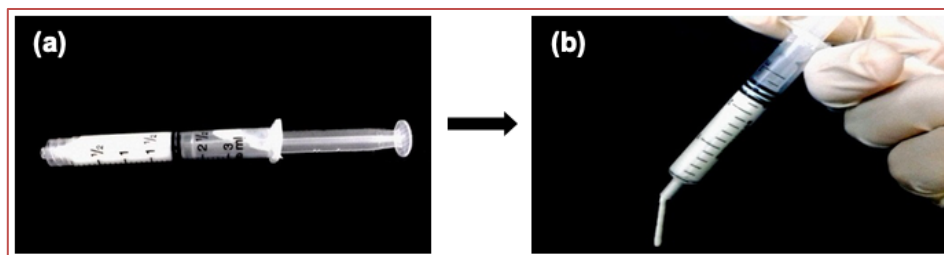


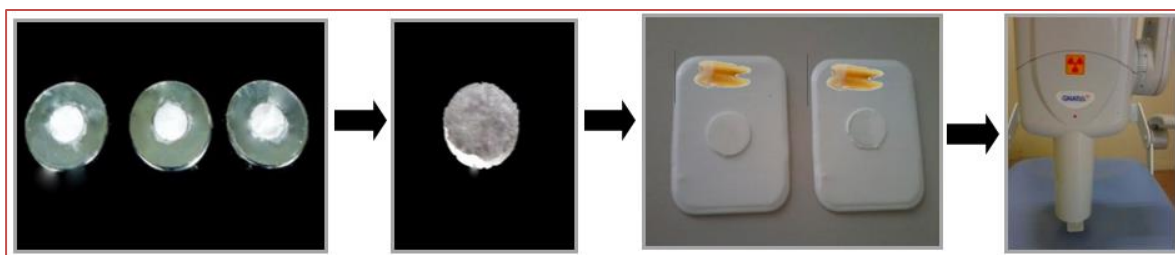


Figura 4 – Análise da fluidez dos cimentos: (a) material colocado dentro de uma seringa de 3 mL; (b) cimento passando pela ponta da seringa sem resistência.



A análise radiográfica visa avaliar o poder de radiopacidade do material em questão. Para tanto, avaliou-se a radiopacidade conferida a HAp pelo Nb2O5, seguindo o protocolo preconizado pela ISO 6876/2012, onde espécimes padronizadas medindo 10mm de diâmetro e 1mm de espessura foram confeccionados em anéis de aço, colocados sobre um filme radiográfico oclusal e radiografados (Figura 5). O equipamento utilizado foi um aparelho de raios X da marca Gnatus®, com angulação de 90° e tempo de exposição de 0,32 ms (milissegundos). Também foi analisada a radiopacidade dos cimentos quando inseridos em cavidades Classe I de Black muito profunda, medindo 4mm de altura por 5mm de comprimento e 3,5mm de espessura, realizadas com broca diamantada 1093 (Fava®).

Figura 5 – Fluxograma de realização das radiografias dos cimentos.



A análise do pH dos cimentos foi realizada utilizando-se um phmetro digital Akso® de bolso com eletrodo substituível. Foi preparada uma solução de hidróxido de potássio adicionada gota a gota em água deionizada com agitação magnética constante, a fim de calibrar o pH do equipamento em 7. Posteriormente, 0,10g de cada cimento foi diluída em 10 mL de água deionizada; com o pH neutro, phmetro foi posicionado na solução dos cimentos diluídos aferindo-se o valor do pH de cada cimento.

### 3 RESULTADOS

A Tabela 2 mostra os tempos de presa inicial e final dos cimentos obtidos. Esta propriedade foi um requisito de relevada importância para eleição do cimento ideal entre as amostras produzidas a partir do cimento de referência C0, para posterior adição de um agente radiopacificador. Pode-se verificar que o cimento de referência C0 não entrou em presa, permanecendo sempre com aspecto hidratado, de consistência pastosa, demonstrando não possuir resistência mecânica necessária para suportar pressões externas comuns a áreas de tecidos ósseos ou dentários, além de não secar e não entrar em presa hidráulica a temperatura ambiente (23°C), permanecendo pastoso mesmo após 72h. Este aspecto pode estar relacionado a maior concentração de CMC e glicerina na composição do cimento. Resultado semelhante foi reportado por Teixeira 2013.

Tabela 2 – Tempo de presa dos cimentos avaliados.

Amostra	Perca de Brilho superficial	Tempo de presa	
		Inicial	Final
C0	Brilho constante	Não entrou em presa	Não entrou em presa
C1	80 min	4:40 h	8: 20 h
C2	11 min	0,88 h	5:30 h
CNb	70 min	6 h	15 h

O cimento experimental C1 perdeu o brilho de sua superfície em 80 minutos, mas só entrou em presa inicial após 4 horas e 40 minutos, e a presa final foi alcançada em 8 horas e 20 minutos. A adição do silicato de cálcio levou o cimento a entrar em presa, mas estes tempos de presa inicial e final prolongados podem prejudicar as propriedades físicas do cimento.

O compósito C2 perdeu o brilho superficial em apenas 11 minutos, entrando em presa inicial em 53 minutos e teve presa final após 5 horas e 30 minutos; essa redução do tempo de secagem foi atribuída ao aumento da proporção de silicato de cálcio em relação a HAp. A HAp é uma partícula hidrofílica, o que também lhe confere capacidade de adsorção influenciando o tempo de secagem do material. Porém, esta capacidade de adsorção está relacionada a estrutura do poro e a natureza físico-química da superfície do sólido (COSTA et al., 2009).

O tempo de presa é uma das propriedades mais importantes clinicamente para a operabilidade do material, devendo ser adequado o suficiente para inserir o material, manter sua forma estrutural e suportar o estresse. Todos os materiais que compõem o cimento avaliado influenciam diretamente nesta propriedade. O silicato de cálcio e a CMC quando presente em proporções cada vez maiores nos cimentos diminui este tempo devido a rápida reação de hidratação do cálcio e a capacidade de absorção de água da CMC como agente viscoso (Sa et al., 2016, Wang et al., 2013 e Zhang et al., 2015).

Devido a estas características, bem como a excelente rigidez estrutural, o cimento C2 foi eleito para receber o agente radiopacificador Nb2O5 na proporção de 20%.

O tempo de secagem inicial dos cimentos avaliados não está dentro da média do tempo de secagem de cimentos endodônticos de silicato de cálcio, como por exemplo, o MTA (20 min), o Bio MM (32 min), BioRoot RCS (27 min) e AH plus (1154 min) (Khalil et al., 2016). De acordo com Tommasi et al., (2016), o tempo de presa precisa ocorrer num intervalo de tempo que permita a manipulação e implantação do material, não sendo longo de mais, pois pode mover-se do local indicado. A temperatura desta reação não pode ser elevada, sem causar danos aos tecidos e também não provocar a degradação do cimento.

O gel de CMC pode atuar como um dissipador térmico, evitando o aumento de temperatura durante a reação de endurecimento dos cimentos e a temperatura de reação pode influenciar no tempo de presa do material (Wang et al., 2013). Estes resultados corroboram com os achados de Antonijevic et al., (2015), o qual atribui a secagem de cimentos não só ao silicato de cálcio, mas também a HAp que diminui do tempo de secagem de cimentos de silicato de cálcio, onde um tempo de secagem inicial de 8min tem um reduzido risco de deslocamento após sua colocação.

O aumento do tempo de secagem do cimento pode ser também atribuído a presença da glicerina, pois de acordo com Leroux et al., (1999), a adição de glicerina em cimentos de fosfatos de cálcio melhoram sua viscosidade e aplicabilidade por meio de pontas, mas aumentou o tempo de endurecimento do material, diminuindo suas propriedades físicas.

Num estudo de Guerreiro-Tanomaru (2016), a adição de 10 e 20% de HAp nanoparticulada a cimento portland + óxido de zircônia não afetou o tempo de secagem inicial do cimento, mas diminuiu o tempo de secagem final e a resistência a compressão deste cimento.

A viscosidade conferida pela CMC afeta o tempo de secagem de cimentos (An et al., 2016). A estrutura porosa da CMC também diminui a resistência mecânica a compressão. As propriedades mecânicas são de grande importância para definição da aplicação clínica destes cimentos, pois cargas aplicadas ao local são geralmente divididas entre o osso e o implante (Wang et al., 2013), sugerindo-se sua avaliação posterior.

Cimentos de silicato de cálcio podem se expandir durante sua reação de hidratação e secagem, o que auxilia na capacidade de selamento deste (Prati; Gandolfi, 2015). A aplicação clínica cirúrgica requer um

tempo de secagem inicial entre 3 e 10min. O tempo de secagem inicial é de cerca de 40-50 min e o final 120-170min (Prati; Gandolfi, 2015).

A Tabela 3 apresenta os resultados da consistência dos cimentos obtidos.

Tabela 3 – Resultados obtidos para a consistência dos cimentos para 1g dos materiais.

Amostras	Aparência do compósito		Consistência	Trabalhabilidade / fluidez	Altura do cone
	Início	Fim			
C0	Cor branco, opaco, brilhoso	Cor branco, opaco, brilhoso	Homogênea - semi- fluída mesmo após 72h	Passou pela seringa sem resistência	7,65 mm
C1	Cor branco, opaco, brilhoso	Cor branco, opaco, sem brilho	Homogênea -/ semi-fluída	Passou pela seringa sem resistência	9,78mm
C2	Cor branco, opaco, brilhoso	Cor branco, opaco, sem brilho	Homogênea - semi-rígida	Passou pela seringa sem resistência	10,25mm
CNb	Cor amarelo muito claro, opaco, brilhoso	Cor branco, opaco, sem brilho	Homogênea - semi-fluída	Passou pela seringa sem resistência	9,69mm

Fonte: Dados da pesquisa, 2017

Analisando os resultados contidos na Tabela 3, observamos que os cimentos C0 e C2 apresentaram resultados bastante semelhantes durante o ensaio de determinação do tempo de presa, onde antes da manipulação eles apresentavam cor branca para o compósito C0 e C2, possuindo brilho no início da contagem do tempo de secagem ou presa perdendo o brilho no tempo final de secagem, consistência homogênea e trabalhabilidade semelhante a um cimento de hidróxido de cálcio, conforme outros materiais odontológicos.

A consistência viscosa do cimento pode ser conferida também a HAp, pois sua propriedade higroscópica também contribui para conferir viscosidade aos materiais (Uskokovic; Wu, 2016 e Yi et al., 2014). Além disso, deve-se atentar para o fato de que algumas propriedades mecânicas dos materiais podem ser modificadas por meio de sua interação com fluídos corpóreos (Cucuruz et al., 2016).

O cimento C2 apresentou a maior altura de cone no teste de trabalhabilidade ou consistência, o que denota sua coesão particular maior, ou seja, são cimentos mais moldáveis e consistentes que os demais. As propriedades mecânicas dos cimentos são determinadas principalmente pela quantidade de hidrogel CMC. Sa et al., (2016) sintetizaram cimentos a base de CMC e polimetilmetacrilato empregado para reconstrução óssea, verificando que eles possuíam uma pequena flexibilidade, com resistência e rigidez semelhante ao osso esponjoso, o que pode ser benéfico para distribuir o estresse e reduzir o risco de fraturas.

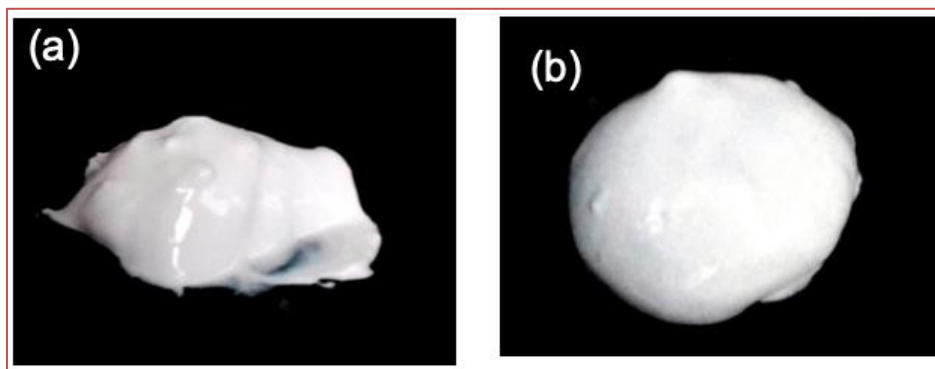
A CMC determina um grau de elasticidade que contribui para o aumento significativo das propriedades mecânicas, resultando numa rede de polímeros mais rígido. Porém, as propriedades do material de enchimento dependem da localização anatômica e profundidade do local do implante (Varma et al., 2014).

Além disso, o tamanho das partículas é de fundamental importância para estas propriedades, pois partículas de tamanhos maiores podem acelerar a propagação de fissuras formadas na superfície, diminuindo sua microdureza (Saghiri et al., 2015). Cimentos de fosfato de cálcio como a HAp são largamente utilizados para preenchimento de defeitos ósseo. O grande desafio é colocar estes materiais nos sítios cirúrgicos da maneira menos invasiva possível, como a forma injetável de cimento (Leroux et al., 1999).

A pesar do método de análise de trabalhabilidade do cimento em questão, Varma et al., (2014) sugerem o uso de pontas de mistura para sua aplicação, uma vez que ela permite a mistura dos componentes após a injeção e a geleificação do material no local de aplicação, fornecendo tempo suficiente para manipulação do material. Com relação a avaliação da fluidez dos cimentos por meio da passagem do material por uma seringa de 3 mL Luer, os resultados mostraram que todos os cimentos avaliados conseguiram passar pela abertura da seringa sem resistência, o que pode possibilitar sua aplicação por meio de dispositivos semelhantes menos invasivos.

A Figura 6 ilustra fotografia dos melhores cimentos sem e com o radiopacificador. Ambos mostraram consistência homogênea, de coloração branca. O que era de esperar visto a HAP e o óxido de nióbio apresenta-se coloração branca antes da síntese.

Figura 6 - Aspecto visual dos cimentos sintetizados: (a) C30, e (b) CNb.

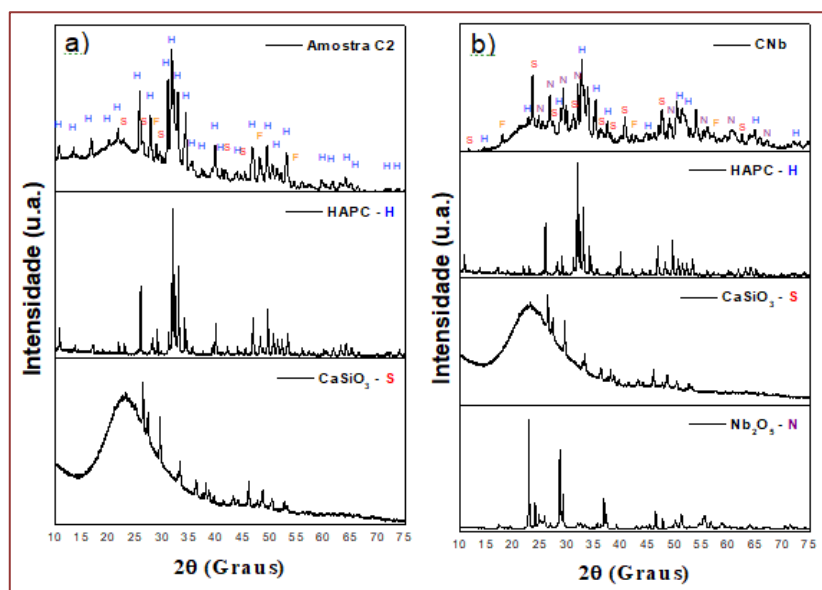


A Figura 7 ilustra os difratogramas de raios X dos cimentos C2 e CNb, e das matérias-primas que deram origem aos respectivos cimentos, ou seja, para o cimento de referência - C30 temos o DRX experimental das amostras do silicato de cálcio -S e da hidroxiapatita - H; e para o cimento com o radiopacificador Nb2O5 - CNb temos o DRX das amostras do óxido de nióbio - N, silicato de cálcio -S e hidroxiapatita - H, respectivamente.

Para obtenção dos cimentos foram utilizados os materiais orgânicos CMC e glicerina, além de água. Estes componentes por se apresentarem de maneira amorfa não são identificados nos DRXs. Mas em todos os difratogramas foram encontrados picos correspondentes as fases da hidroxiapatita (H), silicato de cálcio (S) e fosfato tricálcio (F), que são os materiais de partida utilizados para formação dos cimentos.

Nanocompósitos permitem uma interação maior entre as partículas orgânicas e inorgânicas, reforçando a energia de superfície dos materiais e melhorando sua compatibilidade com os tecidos e dispersão particular (Cucuruz et al., 2016).

Figura 7 - DRX: (a) amostras silicato de cálcio -S; hidroxiapatita - H e o cimento de referencia C30, e (b) amostras óxido de nióbio - N; silicato de cálcio -S; hidroxiapatita - H; e o cimento com o óxido de nióbio - CNb.



A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para tamanho de cristalito e cristalinidade dos cimentos obtidos.

Com relação ao tamanho de cristalito e cristalinidade das amostras (Tabela 4), observou-se que o tamanho dos cristalito diminuiu com a adição do radiopacificador, o que pode estar relacionado ao processo de síntese dos cimentos.

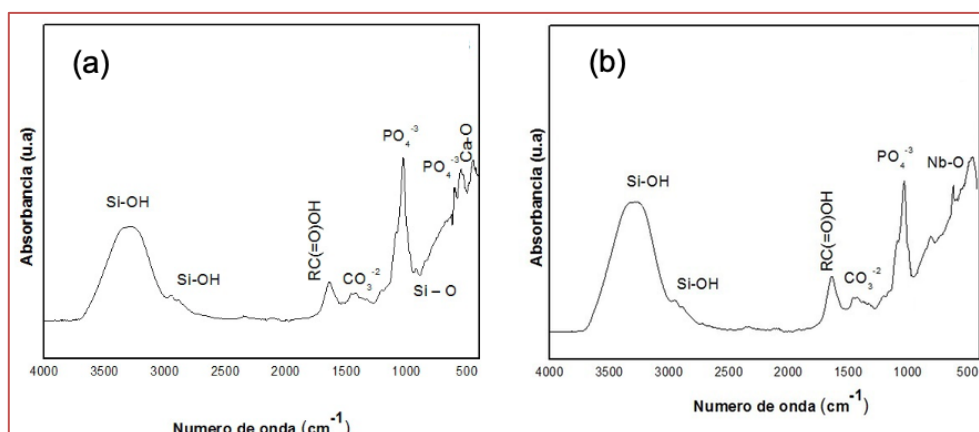
Tabela 4 - Tamanho e cristalito e cristalinidade aproximado das amostras C2 e CNb.

Amostra	Cristalinidade (%)	Tamanho de cristalito para reflexão d211 (nm)
C2	67,4	34,80
CNb	51,3	47,63

A Figura 8 apresenta os espectros de FTIR dos cimentos. Podem-se observar nas amostras os espectros correspondentes a ligação O-H hidroxila, ao grupo CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dos carbonetos, e ao grupo PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> dos fosfatos. A banda observada na faixa de frequência entre 891 cm<sup>-1</sup> e 1230 cm<sup>-1</sup>, do espectro simulado, sugerem ser resultantes das vibrações entre o silício e o oxigênio.

A banda em 1000 cm<sup>-1</sup> e em 900 cm<sup>-1</sup> também é relacionada a vibração de estiramento Si - O (Romano & Rodrigues, 2007). Conforme Stuart o grupo Si - OH produz uma banda na faixa de 3700-3200 cm<sup>-1</sup> provoca o aparecimento de outra forte banda de Si - O entre 910-830 cm<sup>-1</sup>. Isso pode explicar o alargamento da banda experimental do Si - O entre 891-846 cm<sup>-1</sup> devido à banda em 3430 cm<sup>-1</sup> que aparece no espectro experimental. As bandas nas frequências 445 cm<sup>-1</sup> e 355 cm<sup>-1</sup> são resultante das vibrações de estiramento do cálcio e do oxigênio e a de 313 cm<sup>-1</sup> sugere ser resultante das vibrações de deformação.

Figura 8 – Espectros de FTIR das amostras C2 (a) e CNb (b).



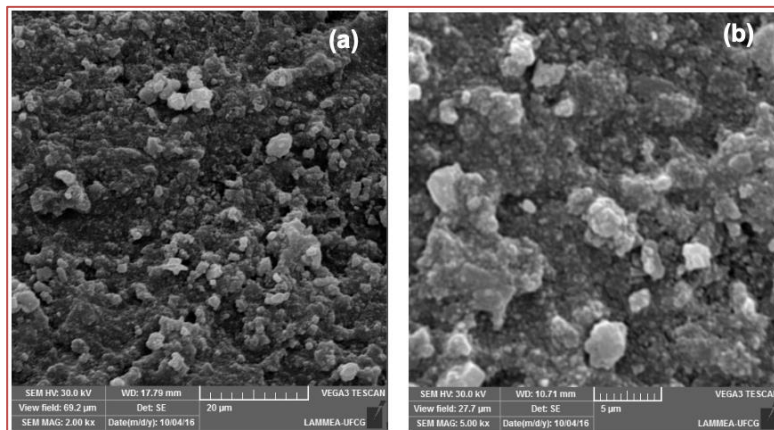
Para o cimento CNb (Figura 8 (b)), além de estarem evidenciadas as bandas correspondentes aos constituintes do cimento, observa-se bandas largas na região entre 500 e 900 cm<sup>-1</sup> típicos do óxido de nióbio, corroborando com os resultados achados por Carvalho (2009) para síntese de óxido de nióbio.

Os resultados corroboram com os achados de Fekete et al., (2015), onde a CMC pura exibem uma larga banda de absorção de 1100 a 1000 cm<sup>-1</sup> devido ao éter no polímero. O pico em 1321 cm<sup>-1</sup> é devido ao alongamento O-H, enquanto o menor pico é de 1268 cm<sup>-1</sup> é atribuído ao alongamento C-O. O grupo substituinte COO- da carboximetil aparece entre 1580 e 1410 cm<sup>-1</sup>. O pico duplo deve-se ao efeito simétrico e antisimétrico do alongamento do grupo funcional. O grupo COOH reticulado apenas mostra um pico muito pequeno de Na-, sal utilizado na CMC para gelificação.

A Figura 9 ilustra os aspectos morfológicos do cimento C2 produzidos em escalas de 20 μm e 5 μm. De forma geral, os cimentos apresentam uma característica morfológica de aglomerados de pequenas

partículas finas envolvidas por uma matriz amorfa, baixa porosidade. Esta fase possivelmente está associada a presença de CMC, glicerina e silicato de cálcio que dão esta característica amorfa.

Figura 9 – Micrografias obtidas por MEV da amostra C2 numa escala de 20µm (a) e 5µm (b).

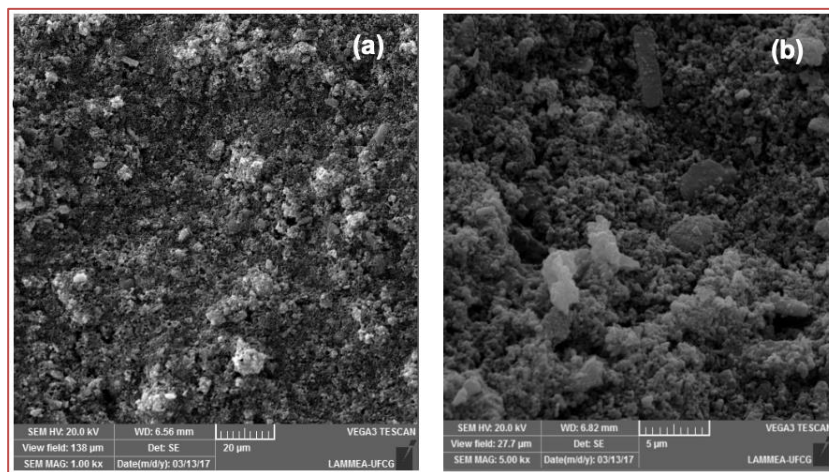


A matriz polimérica deve permitir uma boa distribuição das partículas de HAP em sua estrutura, uma vez que as partículas de HAP tende a se aglomerar (CUCURUZ et al., 2016). Para Sa et al., (2016) a CMC proporciona uma estrutura porosa, que influencia nas propriedades físicas do material, e as partículas de HAP aumentam o potencial de bioatividade do cimento para mineralização e crescimento ósseo, sem diminuir suas propriedades mecânicas.

Cimentos carregados com HAP tornam sua superfície mais favorável para a nucleação da apatita e, portanto, para a precipitação de Ca-P devido aos grupos funcionais carboxil da CMC a da HAP induzirem a formação deste precipitado, os quais propiciam mais locais de nucleação para a formação de precipitados como uma reação em cadeia, resultando em deposições mais densas e espessas com o tempo, melhorando assim a capacidade de mineralização dos cimentos (Sa et al., 2016). A HAP também contribui para formar a estrutura superficial porosa dos cimentos, a qual de acordo com Cunha et al., (2011) atua como suporte passivo para a angiogênese e como um substrato adicional para a proliferação celular, permitindo a migração e expressão fenotípica das células ósseas, resultando na formação de tecido ósseo novo.

A Figura 10 ilustra os aspectos morfológicos do cimento CNb produzidos em escalas de 20 µm e 5 µm. A partir da adição do radiopacificador observou-se que apresenta uma morfologia bastante diferenciada, isto é, aglomerados na forma de novelos constituídos por partículas finas e bastante porosas.

Figura 10 – Micrografias obtidas por MEV da amostra CNb numa escala de 20µm (a) e 5µm (b).



A conformação estrutural microfissurada com espaços interparticulares nos cimentos pode permitir a difusão de células e matriz extracelular por entre o material, contribuindo para a propriedade de osteoindução de seus componentes, o que envolve a ativação de células próximas ao local de dano tecidual que, utilizando mecanismos biológicos específicos como as proteínas morfogenéticas ósseas (BMPs) (Zandparsa, 2014).

O sucesso de enxertos ósseos depende do leito hospedeiro e de uma adequada vascularização para acelerar a reparação e reconstrução de defeitos e lesões necróticas do esqueleto (Soucacos et al., 2008). A presença de poros ou espaços entre as partículas de um material de enxerto ósseo permite a entrada de matriz extracelular e a entrada de novos vasos sanguíneos por meio de angiogênese. Yu et al., (2015) relaciona o aspecto áspero da superfície de cimentos de fosfatos de cálcio com HAp nas imagens de MEV ao processo de sintetização da HAp, cujas partículas foram ligadas entre si para o crescimento do tamanho de partícula, gerando um, mas esta aspereza pode permitir a adesão para osteocondução e crescimento celular.

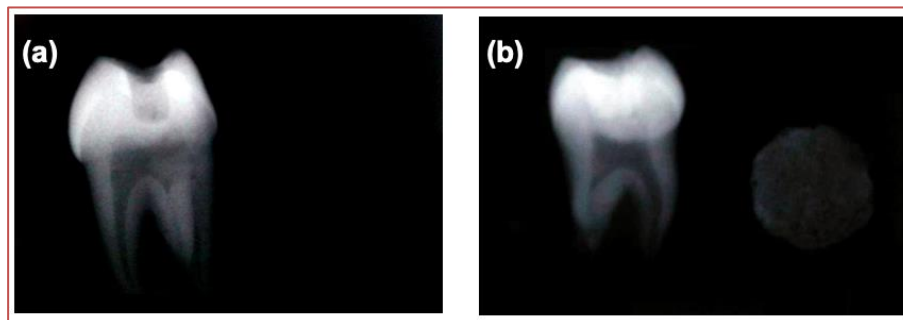
O tamanho das partículas de fosfatos de cálcio como a HAp influenciam em sua distribuição superficial, porosidade e tamanho de poro dos cimentos obtidos, e a composição destas partículas influenciam na sua capacidade de mineralização (Sa et al., 2015). Além disso, para Sa et al., (2016), a CMC atua como principal componente da estrutura porosa obtida, a qual contém vários grupos funcionais carboxil prontos para atuarem em ligações com a apatita formada.

De acordo com Viapina et al., (2014), o óxido de nióbio nanoparticulado em forma de pentóxido tem uma forma mais regular e tende a se aglomerar na sua forma microparticulada, enquanto na forma nanoparticulada fica disperso. O polimorfismo resulta de variações de temperatura e pressão durante a fabricação do material; estas fases podem alterar as propriedades físico-químicas do material

Diante destes resultados de avaliação das superfícies dos cimentos obtidos, observam-se propriedades que os indicam para atuarem como scaffolds, com grande potencial osteointegrativo e osteoindutivo, o que pode ser atribuído a irregularidade particular superficial que pode promover a diferenciação de células mesenquimais em osteoblastos sem mediadores químicos (Uskokovic; Wu, 2016). Um scaffold é projetado para atuar como uma matriz extracelular, com arquitetura e propriedades funcionais semelhantes a matriz extracelular natural (Zhang et al., 2016a). As propriedades físicas e o microambiente formado pelo scaffold polimérico são importantes para a regulação do desenvolvimento e do comportamento celular para que o novo tecido formado seja funcional (Gupta; Nicoll, 2014)

A Figura 11 evidencia o resultado das análises radiográficas realizadas sobre as pastilhas dos materiais produzidos, bem como do material inserido nos dentes. Na Figura 11 (a) (pastilha do cimento C2 apenas com HAp), pode-se perceber com baixa nitidez a radiopacidade da pastilha de HAp, bem como do material inserido no dente, o que demonstra radiolucidez no dente com aparência de que há um espaço vazio e pode ser facilmente confundido com um processo cariioso.

Figura 11 – Análise radiográfica dos cimentos em dente humano e em pastilhas seguindo a ISO 6876/2012: (a) Amostra C2 e (b) amostra CNb.



Na Figura 11(b) o cimento CNb (HAp + 20% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) apresentou um valor de radiopacidade superior a ao cimento C2 (Figura 11(a)), em decorrência da presença do óxido de nióbio, sendo ainda assim possível distinguir entre o material implantado e os tecidos dentários. Os resultados estão em acordo com os resultados encontrados por Leitune et al., (2013) quando desenvolveram uma resina utilizando o pentóxido de nióbio como radiopacificador, obtendo um material com melhor microdureza e

radiopacidade. A adição de 10 a 20% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a resina não conferiu radiopacidade seguindo a ISO 6876/2012.

Observou-se também nas imagens radiográficas pequenas fissuras apresentadas entre o material e entre o material e o dente, decorrente do processo de secagem. Este fator pode estar relacionado aos fatores de alta temperatura e baixa umidade onde os materiais foram colocados para secar; no corpo humano, eles estarão hidratados num ambiente úmido, o que pode evitar a desidratação e conseqüente aparecimento de rachaduras no material. Além disso, para melhorar esta adesão intermolecular do biomaterial em questão, bem como a adesão celular a este quando exposto a fluidos corporais, Sainitya et al., (2015) sugerem a adição de grupos silanos.

A Tabela 5 apresenta os resultados da análise de pH dos cimentos. Observa-se que ambos os cimentos apresentaram pH básico de em média 10,0. Como a maioria dos materiais que compõem o cimento tem pH neutro, este valor é atribuído a presença do silicato de cálcio, o qual quando hidratado torna-se bastante básico. Prati; Gandolfi (2015) avaliaram a propriedade antimicrobiana de um cimento de silicato de cálcio com aplicação endodôntica contra alguns patógenos endodônticos comuns como *Enterococcus faecalis*, tendo resultados positivos para esta ação antimicrobiana apenas pelo efeito do elevado pH do silicato de cálcio.

Tabela 5 – Valores de pH dos compósito avaliados.

Cimentos	Valor do pH
C2	10,7
CNb	10,3

Este resultado indica um possível potencial antimicrobiano dos cimentos pesquisados, pois, de acordo com Poggio et al. (2014) o potencial antimicrobiano do MTA é atribuído ao seu alto valor de pH (12,5). A propriedade antimicrobiana dos materiais para enxertos ósseos é importante para diminuir o risco de infecções bacterianas que são ameaças possíveis após cirurgias (Tommasi et al., 2016). A possível propriedade antimicrobiana destes materiais não relacionada a antibióticos é um importante ponto para o esforço contra a crescente preocupação do aumento da resistência de patógenos contra antibióticos.

A atividade antimicrobiana de enxertos ósseos também é primordial para evitar a reabsorção da hidroxiapatita natural do osso ou sintética do enxerto, pois de acordo com Junka et al., (2015), biofilmes associados com infecção óssea pode diretamente reabsorver ou destruir hidroxiapatita na ausência de inflamação do hospedeiro ou osteoclastogênese, semelhante ao que ocorre com infecções ósseas crônicas como osteomielite, osteonecrose ou periodontite.

Além disso, o cimento CNb o pH foi influenciado também pelo óxido de nióbio nanoparticulado em forma de pentóxido tem pH alcalino ( $\approx 9,0$ ), o qual pode induzir a substituição de grupos fosfato por carbonato (Viapina et al., 2014). O pH alcalino promove a diferenciação osteogênica e formação óssea, efeito anti-inflamatório e atividade antimicrobiana, pois o pH alto pode causar danos a membrana celular e ao DNA de microrganismos (Song et al., 2017).

A avaliação do pH é importante para a análise do grau de dissolução da rede de CMC dos cimentos, pois hidrogéis são dissolvidos por meio de alterações nas condições ambientais como pH, temperatura e força iônica da solução (Caló; khutoryanskiy, 2015).

Num pH fisiológico, o ácido carboxílico do grupo carboximetil da CMC é desprotonado, resultando numa rede polimérica carregada negativamente semelhante a rede de matriz extracelular formada por glicosaminoglicanos dos tecidos cartilagosos (Reza; Nicoll, 2010).

A degradação do hidrogel precisa de uma dissolução não tão rápida, uma vez que ela deve ocorrer a medida que o osso vá sendo formado e ocupe o espaço deixado pelo enxerto, evitando falha por enfraquecimento mecânico, atuando assim como um scaffold temporário. O tempo de duração do material depende de sua permanência no organismo, levando-se em consideração sua reabsorção para adequação em casos específicos. Uma velocidade de reabsorção adequada é exigida, e depende diretamente das propriedades físico-químicas de seus componentes e do tamanho de suas partículas (Buffa et al., 2016 e Tommasi et al., 2016).



O que ocorre na matriz polimérica de CMC é que ao absorver água, a porosidade intrínseca da matriz é bloqueada, e a CMC é pressionada para fora da matriz formando uma cápsula em torno dos cimentos de fosfato de cálcio, dificultando a difusão inicial de fluidos (An et al., 2016).

Como os humanos não possuem a enzima celulase para degradar polímeros a base de celulose como a CMC, esta pode ser degradada por enzimas em um ambiente inflamatório; os hidrogéis com 2 a 4% de CMC possuem uma boa taxa de degradação em até 80 dias (Varma et al., 2014). Como a CMC é solúvel em água, ocorrendo em médio prazo cisão hidrolítica de reticulações de ésteres intercadeias da CMC ocasionando a formação de espaços, os quais podem ser preenchidos pela matriz extracelular. Assim, a integridade estrutural é preservada ao mesmo tempo que o material é aos poucos desintegrado (Reza; Nicoll, 2010).

A HAP pode diminuir a atividade celular osteoclástica por diminuir a expressão do gene osteoclástico e a capacidade de reabsorção óssea pelos osteoclastos maduros (Uskokovic; Wu, 2016). A presença do glicerol também sofre ação do meio, especialmente da temperatura. A mistura de água com glicerol reduz a temperatura de decomposição do glicerol, podendo iniciar sua decomposição a 45°C com pico a 130°C (Zhang et al., 2016).

A capacidade de absorção de água deve-se aos grupos funcionais hidrofílicos ligados a rede polimérica, e a capacidade de não se dissolver em água deve-se as ligações cruzadas entre as cadeias da rede. Suas propriedades sofrem influência de fatores físicos e químicos do meio como, por exemplo, temperatura, luz, pH, composição do solvente, entre outras (Ahmed, 2015).

Grosfeld et al., (2017) comparou as propriedades de degradabilidade e de indução de neoformação óssea in vivo do Bio-Oss® a um cimento de fosfato de cálcio com 1,5% de CMC. A neoformação óssea foi maior para o Bio-Oss de 0 a 6 semanas. Porém, de 6 a 26 semanas a neoformação óssea foi maior comparado ao Bio-Oss. A adição de CMC diminuiu a degradação precoce do material e retardou a neoformação óssea. Porém, como o principal objetivo dos implantes é que sejam absorvidos na mesma taxa de regeneração óssea, este material mostrou-se eficaz, uma vez que sua baixa taxa de reabsorção evitou o aparecimento de tecido fibroso cicatricial, mas permitiu neo-crescimento ósseo.

O Bio-Oss apresentou espaços interparticulares, os quais foram preenchidos por novo osso, mas os grânulos do material não são degradados, permanecendo no sítio cirúrgico devido a não degradação da matriz de hidroxiapatita, presente no osso bovino desvitalizado. Porém, o cimento de fosfato de cálcio com CMC apresentou degradação lenta devido a baixa porosidade da rede de CMC não permitindo que fluidos passem pelo material no estágio inicial pós-implantação do material, com neoformação óssea nas áreas onde o material se degradou.

Para acelerar a degradação inicial da CMC, Grosfeld et al., (2017) apud Lee et al., (2009) sugere a irradiação de raios gama na CMC, a qual sofre clivagem das ligações glucosídicas, tornando sua reabsorção por ação enzimática mais rápida.

Para Song et al., (2017), para ser um material com efetiva propriedade regeneradora, existem 3 propriedades importantes que os materiais utilizados historicamente mostraram ser importantes: pH alto, atividade antimicrobiana e liberação de íons cálcio.

#### 4 CONCLUSÃO

A obtenção da HAP como fase majoritária por precipitação foi obtida com sucesso. Todos os cimentos apresentaram características de tempo de pega, consistência, pH apropriados para uso médico-odontológico. A presença do silicato de cálcio nos cimentos favoreceu significativamente a redução do tempo de presa e melhora na consistência dos cimentos. De forma geral, os cimentos produzidos com radiopacificadores são adequados para uso na endodontia.

As propriedades físicas e químicas dos cimentos obtidos foram excelentes para sua aplicação em procedimentos endodônticos de reparação dentária como o capeamento pulpar. O alto valor de pH (básico) pode conferir a estes ação antimicrobiana e melhor bioatividade reparadora. O material analisado demonstrou ser propício a possuir importantes propriedades para atuar num organismo como enxerto para acelerar a regeneração óssea e dentária.

## REFERÊNCIAS

- [1] AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *JAR*, v. 6, n. 2, p. 105 – 121, Mar. 2015.
- [2] AL-HADDAD, Afaf; AZIZ, Zeti A. Ch. Ab. Bioceramic-Based Root Canal Sealers: A Review. *International Journal of Biomaterials*, [s. l.], v. 2016, 2016.
- [3] AN, J.; et al. Influence of polymeric additives on the cohesion and mechanical properties of calcium phosphate cements 2016. *J Mater Sci: Mater Med*, v. 27, n. 3, p. 58, 2016.
- [4] ANTONIJEVIC, D.; et al. Addition of a fluoride-containing radiopacifier improves micromechanical and biological characteristics of modified calcium silicate cements. *JOE*, v. 41, n. 12, p. 2050-2057, Dec. 2015.
- [5] BARANDEHFARD, F.; RAD, M. K.; HOSSEINIA, A.; RASHIDI, A.; TAHRIRI, M.; TAYEBI, L. The evaluation of the mechanical characteristics of the synthesized glass-ionomer cements (GICs): the effect of hydroxyapatite and fluorapatite nanoparticles and glass powders. *Journal of the Australian Ceramic Society*, v. 55, n. 2, p. 507-517, 2019.
- [6] BARROS, C. M. B. Estudo in vivo da hidroxiapatita no cimento endodôntico e seu efeito osteocondutor em ratos Wistar (*Rattus norvegicus*). 2013. 172p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.
- [7] BARTOLOMÉ, J. F.; et al. In vitro and in vivo evaluation of a new zirconia/niobium biocermet for hard tissue replacement. *Biomaterials*, v. 76, p. 313 – 320, Jan. 2016.
- [8] Batista, Hudson De Araújo, et al. “Manufacturing of Calcium Phosphate Scaffolds by Pseudomorphic Transformation of Gypsum.” *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 55, no. 3, SECV, 2016, pp. 105–13, doi:10.1016/j.bsecv.2016.02.003.
- [9] BONADIO, T. G. M; et al. Bioactivity and structural properties of nanostructured bulk composites containing Nb2O5 and natural hydroxyapatite. *J Appl Phys*, v. 113, n. 1, p. 1-9, 2013.
- [10] BUFFA, S. D.; et al. Injectable composites via functionalization of 1D nanoclays and biodegradable coupling with a polysaccharide hydrogel. *Colloid Surface B*, v. 145, p. 562-566, 2016.
- [11] CALÓ, E.; KHUTORYANSKIY, V. V. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *Eur Polym J*, v. 65, p. 252-267, Apr. 2015.
- [12] CAMÊLO, F. A. L.; SILVA, M. S.; DA ROCHA ARGOLLO, N. M.; DE LIMA MONEZI, L. L.; NETO, D. F. L.; DE OLIVEIRA, A. P. Retratamento endodôntico em dente anterior acometido por reabsorção radicular interna: relato de caso. *Revista Eletrônica Acervo Saúde*, n. 21, p. e669-e669, 2019.
- [13] CARVALHO, K. T. G. Síntese e modificação de óxidos de nióbio para uso como catalisadores em reações de oxidação: estudos por cálculos teóricos e evidências experimentais. 2009. 97p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras - MG.
- [14] CETENOVIC, B. et al. Biocompatibility Investigation of New Endodontic Materials Based on Nanosynthesized Calcium Silicates Combined with Different Radiopacifiers. *Journal of Endodontics*, v. 43, n. 3, p. 425–432, 2017.
- [15] CHEN, F.; LIU, X. Advancing biomaterials of human origin for tissue engineering. *Prog Polym Sci*, v. 53, p. 86 – 168, Feb. 2016.
- [16] CHEN, S.; KRUMOVA, M.; CÖLFEN, H.; STURM, E. V. Synthesis of fiber-like monetite without organic additives and its transformation to hydroxyapatite. *Chemistry of Materials*, 2019.
- [17] COSTA, A. C. F. M.; et al. Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. *REMAP*, v. 4, n. 3, p. 29 – 38, Nov. 2009.
- [18] CUCURUZ, A. T.; et al. Synthesis and characterization of new composite materials based on poly(methacrylic acid) and hydroxyapatite with applications in dentistry. *Int J Pharm*, v. 510, n. 2, p. 516 - 523, Aug. 2016.
- [19] CUNHA, M. R. Osteoconductive Capacity of Hydroxyapatite Implanted Into the Skull of Diabetics. *J Craniofac Surg.*, v. 22, n. 6, p. 2048-2052, 2011.
- [20] DANILOVIC, V; et al. Histological evaluation of platelet rich plasma and hydroxyapatite in apexogenesis: study on experimental animals. *Vojnosanit Pregl*, v. 65, n. 2, p. 128-134, 2008.
- [21] DEBELIAN, Gilberto; TROPE, Martin. L'utilizzo dei materiali bioceramici premiscelati in Endodonzia. *Giornale Italiano di Endodonzia*, [s. l.], v. 30, n. 2, p. 70–80, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gien.2016.09.001>
- [22] DELFINO, C. S; et al. Uso de novos materiais para o capeamento pulpar (Hidroxiapatita – Hap e fosfato tricálcio –  $\beta$ -TCP). *Cerâmica*, v. 56, p. 381-388, 2010.
- [23] DESAI, S.; CHANDLER, N. Calcium hydroxide-based root canal sealers: a review. *Journal of Endodontics*, [s. l.], v. 35, n. 4, p. 475–480, 2009.

- [24] DEVITO, K. L.; ORTEGA, A. I.; HAITER-NETO, F. Radiopacity of calcium hidroxide cement compared with human tooth structure. *Journal of Applied Oral Science*, [s. l.], v. 12, p. 290–293, 2004.
- [25] DOROZHKIN, Sergey V. Multiphasic calcium orthophosphate (CaPO<sub>4</sub>) bioceramics and their biomedical applications. *Ceramics International*, [s. l.], 2015. b. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.062>
- [26] DRIESSENS, F. M. C.; PLANELL, J. A.; GIL, F. G. Calcium phosphate bone cements. *Enciclopedic Handbook of biomaterials and bioengineering - Part B*, [s. l.], p. 855–877, 1996.
- [27] DUKIC, W. et al. Radiopacity of composite dental materials using a digital X-ray system. *Dent Mater J*, [s. l.], v. 31, p. 47–53, 2012.
- [28] FEKETE, T; et al. Synthesis of carboxymethylcellulose / acrylic acid hydrogels with superabsorbent properties by radiation-initiated crosslinking. *Radiat Phys Chem*, In Press. 2015.
- [29] FERNÁNDEZ, E. et al. Development of a method to measure the period ofmswelling of calcium phosphate cements. *Journal of Material Science Letters*, [s. l.], v. 15, p. 1004–1005, 1996.
- [30] FONSECA, Rodrigo Borges et al. Radiodensity of base, liner and luting dental materials. *Clinical Oral Investigations*, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 114–118, 2006.
- [31] GROSFELD, E.; et al. Long-term biological performance of injectable and degradable calcium phosphate cement. *BMM*, v. 12, n. 1, p. 015009, 2017.
- [32] GUERREIRO-TANOMARU, J. M.; et al. Effect of addition of nano-hydroxyapatite on physico-chemical and antibiofilm properties of calcium silicate cements. *J Appl Oral Sci*, v. 24, n. 3, p. 204 – 210, Mai/Jun. 2016.
- [33] GUPTA, M. S.; NICOLL, S. B. Functional nucleus pulposus-like matrix assembly by human mesenchymal stromal cells is directed by macromer concentration in photocrosslinked carboxymethylcellulose hydrogels. *Cell Tissue Res*, v. 358, n. 2, p. 527-39, 2014.
- [34] HAYASHI, Y; et al. Hydroxyapatite applied as direct pulp capping medicine substitutes for osteodentin. *J Endod*, v. 25, n. 4, p. 225-229, 1999.
- [35] HILTON, T. J. Keys to clinical succses with pulp capping: a review of the literature. *Oper Dent*, v. 34, n. 5, p.615-625, 2009.
- [36] JEONG, D.; JOO, S.-W.; HU, Y.; SHINDE, V. V.; CHO, E.; JUNG, S. Carboxymethyl cellulose-based superabsorbent hydrogels containing carboxymehtyl  $\beta$ -cyclodextrin for enhanced mechanical strength and effective drug delivery. *European Polymer Journal*, v. 105, p. 17-25, 2018.
- [37] JUNKA, A. F; et al. Microbial biofilms are able to destroy Hidroxyapatite in the absence of host immunity in vitro. *J oral Maxillofac Surg*, v. 73, n. 3, p. 451-464, 2015.
- [38] KHALIL, I.; NAAMAN, A.; CAMILLERI, J. Properties of Tricalcium Silicate Sealers. *JOE*, v. 42, n. 10, p. 1529-1535, 2016.
- [39] KOLMAS, J; GROSZYK, E; PIOTROWSKA, U. Nanocrystalline hydroxyapatite enriched in selenite and maganeseions: physicochemical and antibacterial properties. *Nanoscale Res. Lett*, v. 10, n. 1, p. 1-9, 2015.
- [40] KONO, H. Characterization and properties of carboxymethyl cellulose hydrogels crosslinked by polyethylene glycol. *Carbohyd Polym*, v. 106, p. 84 – 93, Jun. 2014.
- [41] LEE, J; PARK, S; KIM, H. Physical properties and biological/odontogenic effects of an experimentally developed fast-setting  $\alpha$ -tricalcium phosphate-based pulp capping material. *BMC Oral Health*, v. 14, n. 87, p. 3-11, 2014.
- [42] LEITE, R. B.; ARAÚJO, P.; BATISTA, H.; SANTOS, P.; BEZERRA, D.; COSTA, A. Avaliação da Temperatura de Aquecimento Externo na Síntese por Reação de Combustão para Obtenção da Hidroxiapatita. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 13, n. 2, 2018.
- [43] LEITUNE, V. C. B.; et al. Niobium pentoxide as a novel filler for dental adhesive resin. *J Dent*, v. 41, n. 2, p. 106 – 113, Fev. 2013.
- [44] LEROUX, L.; et al. Effects of Various Adjuvants (Lactic Acid, Glycerol, and Chitosan) on the Injectability of a Calcium Phosphate Cement. *Bone*, v. 25, n. 2, p. 31 – 34, Ago. 1999.
- [45] MACHADO, A. C.; PINHEIRO, S. L. Capacidade antimicrobiana da hidroxiapatita no tratamento de cárie dentária. In: *XX Encontro de Iniciação Científica da PUC-Campinas, 20, 2015, Campinas - SP. Anais do XX Encontro de Iniciação Científica, Campinas: PUC, 2015. p. 1-5.*
- [46] NASKER, P.; SAMANTA, A.; RUDRA, S.; SINHA, A.; MUKHOPADHYAY, A. K.; DAS, M. Effect of fluorine substitution on sintering behaviour, mechanical and bioactivity of hydroxyapatite. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, v. 95, p. 136-142, 2019.

- [47] NEVINS, A. J.; CYMERMAN, J. J. Revitalization of Open Apex Teeth with Apical Periodontitis Using a Collagen-Hydroxyapatite Scaffold. *J Endod*, v. 41, n. 6, p. 966 – 973, Jun. 2015.
- [48] NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Prog Mater Sci*, v. 80, p. 1–37, 2016.
- [49] OLIVEIRA, I. R.; et al. Hydroxyapatite synthesis and the benefits of its blend with calcium aluminate cement. *Ceram Int*, v. 42, n. 2, p. 2542 – 2549, Fev. 2016.
- [50] OLIVEIRA, R. L.; et al. Transparent organic–inorganic nanocomposites membranes based on carboxymethylcellulose and synthetic Clay. *Ind Crop Prod*, v. 69, p. 415 – 423, Jul. 2015.
- [51] PAUL, John. Review Article Dental Cements - A Review to Proper Selection. *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci*, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 659–669, 2015.
- [52] PEKKAN, G. Radiopacity of Dental Materials: An Overview. *Avicenna Journal of Dental Research*, [s. l.], 2016. Disponível em: [http://avicennajdr.com/?page=article&article\\_id=36847](http://avicennajdr.com/?page=article&article_id=36847)
- [53] POGGIO, C; et al. Cytocompatibility and antibacterial properties of capping materials. *ScientificWordJournal*, v. 2014, n. 1, p. 1-10, 2014.
- [54] PRATI, C.; GANDOLFI, M. G. Calcium silicate bioactive cements: Biological perspectives and clinical applications. *Dent Mater*, v. 31, p. 351-370, 2015.
- [55] REZA, A. T.; NICOLL, S. B. Characterization of novel photocrosslinked carboxymethylcellulose hydrogels for encapsulation of nucleus pulposus cells. *Acta Biomater*, v. 6, n. 1, p. 179-86, 2010.
- [56] Romano JS, Rodrigues FA. Cements obtained from rice hull: Encapsulation of heavy metals, *J.Hazard. Mater.* 2007; 154: 1075-1080.
- [57] SA, Y.; et al. Physicochemical properties and in vitro mineralization of porous polymethylmethacrylate cement loaded with calcium phosphate particles. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, v. 103, n. 3, p. 548-555, 2015.
- [58] SAERI, M. R.; AFSHAR, A.; GHORBANI, M.; EHSANI, N.; SORRELL, C. C. The wet precipitation process of hydroxyapatite. *Materials Letters*, v. 57, n. 24-25, p. 4064–4069, 2003.
- [59] SAGHIRI, M. A.; et al. Radiopacifier Particle Size Impacts the Physical Properties of Tricalcium Silicate–based Cements. *JOE*, v. 41, n. 2, p. 225-230, 2015.
- [60] SAINITYA, R.; et al. Scaffolds containing chitosan/carboxymethyl cellulose/mesoporous wollastonite for bone tissue engineering. *Int J Biol Macromol*, v. 80, p. 481 – 488, Sep. 2015.
- [61] SALZEDAS, Leda Maria Pescinini; LOUZADA, Mário Jefferson Quirino; OLIVEIRA FILHO, Antonio Braz De. Radiopacity of restorative materials using digital images. *Journal of Applied Oral Science*, [s. l.], v. 14, n. 2, p. 147–152, 2006.
- [62] SARKAR, C.; SAHU, S. K.; SINHA, A.; CHAKRABORTY, J.; GARAI, S. Facile synthesis of carbon fiber reinforced polymer-hydroxyapatite ternary composite: A mechanically strong bioactive bone graft. *Materials Science and Engineering: C*, v. 97, p. 388-396, 2019.
- [63] SCHWARTZ, R. S. Adhesive Dentistry and Endodontics. Part 2: Bonding in the Root Canal System—The Promise and the Problems: A Review. *International Endodontics Journal*, [s. l.], v. 32, n. 6, p. 1125–1136, 2006.
- [64] SHAYEGAN, A; et al. Nanohydroxyapatite used as a pulpotomy and direct pulp capping agent in primary pig teeth. *J Dent Criança (Chic)*, v. 77, n. 2, p. 77-83, 2010.
- [65] SHEMSHAD, S.; KAMALI, S.; KHAVANDI, A.; AZARI, S. Synthesis, characterization and in-vitro behavior of natural chitosan-hydroxyapatite-diopside nanocomposite scaffold for bone tissue engineering. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, v. 68, n. 9, p. 516-526, 2019.
- [66] SHETTY, S; MANJUNATH, M. K; TEJASWI, S. An in vitro evaluation of the pH change through root dentin using different calcium hydroxide preparations as na intracanal medicament. *JCDR*, v. 8, n. 10, p. 13-16, 2014.
- [67] SINHORETI, M. A.; VITTI, R. P.; SOBRINHO, L. C. Biomateriais na Odontologia: panorama atual e perspectivas futuras. *Revista da Associação Paulista de Cirurgioes Dentistas*, [s. l.], v. 67, n. 3, p. 178–186, 2013.
- [68] SONG, M.; et al. Clinical and Molecular Perspectives of Reparative Dentin Formation: Lessons Learned from Pulp-Capping Materials and the Emerging Roles of Calcium. *Dent Clin North Am*, v. 61, n. 1, p. 93-110, 2017.
- [69] SOUCACOS, P. N; JOHNSON, E. O; BABIS, G. An update on recent advances in bone regeneration. *Injury, Int. J. Care Injured*, v. , n. , p. S1-S4, 2008.
- [70] ŠUPOVÁ, Monika. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review. *Ceramics International*, [s. l.], v. 41, n. 8, p. 9203–9231, 2015.

- [71] SWARUP, S. J.; et al. Pulpal response to nanohydroxyapatite, mineral trioxide aggregate and calcium hydroxide when used as a direct pulp capping agent: in vivo study. *J Clin Pediatr Dent*, v. 38, n. 3, p. 201-206, 2014.
- [72] TAKESHITA, Wilton Mitsunari et al. An investigation of the optical density of composite resin using digital radiography. *Cienc Odontol Bras*, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 6–11, 2004.
- [73] TEIXEIRA, C. M. L. C. Obtenção e caracterização de compósitos hidrogel/hidroxiapatita para uso dermatológico. 2013. 92p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.
- [74] TETI, G.; et al. In vitro osteogenic and odontogenic differentiation of human dental pulp stem cells seeded on carboxymethyl cellulose-hydroxyapatite hybrid hydrogel. *Front Physiol*, v. 6, n. 297, p. 1 – 10, Out. 2015.
- [75] TOMMASI, G.; PERNI, S.; PROKOPOVICH, P. An Injectable Hydrogel as Bone Graft Material with Added Antimicrobial Properties. *Tissue Eng Part A*, v. 22, n. 11-12, p. 862-872, 2016.
- [76] USKOKOVIC, V.; WU, V. M. Calcium Phosphate as a Key Material for Socially Responsible Tissue Engineering. *Materials*, v. 9, n. 6, 434, 2016.
- [77] VALLET-REGÍ, María; JOSÉ MARÍA GONZÁLEZ-CALBET. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. *Progress in Solid State Chemistry*, [s. l.], v. 32, n. 1-2, p. 1-31, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079678604000111>>. Acesso em: 14 jun. 2019.
- [78] VARMA, D. M.; et al. Injectable carboxymethylcellulose hydrogels for soft tissue filler applications. *Acta Biomater*, v. 10, n. 12, p. 4996 – 5004, Dez. 2014.
- [79] Verner, E.; et al. Long-term biological performance of injectable and degradable calcium phosphate cement. *BMM*, v. 12, n. 1, p. 015009, 2017.
- [80] VIAPINA, R.; et al. Chemical characterization and bioactivity of epoxyresin and Portland cement-based sealers with niobium and zirconium oxide radiopacifiers. *Dent Mater*, v. 30, n. 9, p. 1005 – 1020, Sep. 2014.
- [81] VIVAN, Rodrigo Ricci et al. Avaliação da radiopacidade de diferentes cimentos obturadores endodônticos, acrescidos de hidróxido de cálcio. *SALUSVITA*, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 25–36, 2013.
- [82] WANG, L. et al. Characterization of porous polymethylmethacrylate space maintainers for craniofacial reconstruction. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, v. 101, n. 5, p. 813-825, 2013.
- [83] WELLER, R. N. et al. Microscopic appearance and apical seal of root canals filled with gutta-percha and ProRoot Endo Sealer after immersion in a phosphate-containing fluid. *International Endodontic Journal*, [s. l.], v. 41, n. 11, p. 977–986, 2008.
- [84] WERLANG, A. C. et al. Avaliação da Radiopacidade de Quatro Cimentos Endodônticos. *Journal of Oral Investigations*, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 11–17, 2015. Disponível em: <http://www.bibliotekevirtual.org/index.php/2013-02-07-03-02-35/2013-02-07-03-03-11/1973-joi/v04n02/20214-avaliacao-da-radiopacidade-de-quatro-cimentos-endodonticos.html>
- [85] XIN, Renlong et al. A comparative study of calcium phosphate formation on bioceramics in vitro and in vivo. *Biomaterials*, [s. l.], v. 26, n. 33, p. 6477–6486, 2005. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961205003030>
- [86] YADOLLAHI, M.; et al. Synthesis and characterization of antibacterial carboxymethylcellulose/CuO bio-nanocomposite hydrogels. *Intet J Biol Macromol*, v. 73, p. 109-114, Feb. 2015.
- [87] YADOLLAHI, M.; NAMAZI, H. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose/layered double hydroxide nanocomposites. *J Nanopart Res*, v. 15, n. 4, p. 1-9, 2013.
- [88] YANG, S. E. et al. In vitro evaluation of the sealing ability of newly developed calciumphosphate-based root canal sealer. *Journal of Endodontics*, [s. l.], v. 33, p. 978–981, 2007.
- [89] YU, W.; et al. Preparation and mechanical properties of reinforced hydroxyapatite bone cement with nano-ZrO<sub>2</sub>. *Ceram Int*, v. 41, n. 9, p. 10600 – 10606, Nov. 2015.
- [90] ZANDPARSA, R. Latest Biomaterials and Technology in Dentistry. *Dent Clin N Am*, v. 58, n. 1, p. 113-134, Jan. 2014.
- [91] ZANDPARSA, R. Latest Biomaterials and Technology in Dentistry. *Dent Clin N Am*, v. 58, n. 1, p. 113-134, Jan. 2014.
- [92] ZHANG, B.; et al. Different characteristic effects of ageing on starch-based films plasticised by 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate and by glycerol. *Carbohydr Polym*, v. 146, p. 67 – 79, Ago. 2016a.
- [93] ZHANG, X.; et al. Porous poly(glycerol sebacate) (PGS) elastomer scaffolds for skin tissue engineering. *Polymer Testing*, v. 54, n. 2016, p. 118-125, Sep. 2016.

[94] ZHANG, Y; et al. Modification of dicalcium silicate bone cement biomaterials by using carboxymethylcellulose. *J Non-Cryst Solids*, v. 426, n. 1, p. 164-168, 2015.

[95] ZHONG, Y.; WANG, J.; YUAN, Z.; WANG, Y.; XI, Z.; LI, L.; LIU, Z.; GUO, X. A mussel-inspired carboxymethyl cellulose hydrogel with enhanced adhesiveness through enzymatic crosslinking. *Colloids Surf B Biointerfaces*, v. 179, p. 462-469, 2019.

# Capítulo 8

## *Cerâmicas magnéticas e sua aplicação como absorvedores de radiação eletromagnética: Uma revisão*

*Ítalo Nathan de Lira Lima*

*Sabrina Kelly Trajano Basilio*

*Elvia Leal*

*Ana Carla Campos Nascimento*

*Polyana Tarciana Araújo dos Santos*

*Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa*

**Resumo:** Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética – MARE recebem esta denominação por conseguirem atenuar parte ou grande parte da radiação eletromagnética incidente. Esses materiais quando atingidos por uma onda eletromagnética, têm sua estrutura molecular excitada, o que promove transformação da energia da radiação em energia térmica evitando assim a reflexão desta parte da radiação consumida pelo calor. São considerados materiais de alta tecnologia, principalmente no setor militar onde são vistos como estratégicos para defesa, além do setor civil nas áreas de aviação, telecomunicações, eletrônicas e médicas. Esses materiais podem ser projetados para atuar na absorção da radiação eletromagnética por mecanismos dielétricos, onde interagem com o campo elétrico da radiação, por mecanismos magnéticos, onde interagem com o campo magnético da radiação e ainda com os dois mecanismos, dielétrico e magnético. As cerâmicas magnéticas são as mais utilizadas como centro absorvedores em MAREs magnéticos, e estes, são mais utilizados em comparação aos dielétricos devido a suas características. Assim, o presente trabalho tem por objetivo apresentar uma revisão bibliográfica sobre cerâmicas absorvedoras de radiação eletromagnética, bem como fazer o estado da arte das publicações referente ao MARE entre os anos 2013 a 2019 usando a palavra-chave “ferrites absorbing radiation” no site [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com).

**Palavras-Chave:** Material Absorvedor de Radiação Eletromagnética, Ferritas, Absorvedores Magnéticos, Bandas de Frequência.

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE) – em inglês conhecidos como RAM – Radar Absorbing Materials – são materiais constituídos por compostos que proporcionam perdas de energia da radiação eletromagnética. Em determinadas faixas de frequência, esses materiais atenuam a radiação da onda eletromagnética incidente e dissipam a energia absorvida na forma de calor, por meio de mecanismos internos magnéticos e/ou dielétricos. Esses mecanismos de perda podem ser de natureza física, química ou ocorrer simultaneamente (DIAS, 2000; NOHARA, 2003; FOLGUERAS, 2005; HALLYNCK, 2005; PEREIRA, 2007).

Os MARE recebem esta denominação porque possuem características de absorção da energia da onda eletromagnética, e são classificados em duas amplas categorias: MARE dielétricos e magnéticos (LAX, 1962). Os mecanismos são distintos quando os materiais dielétricos e magnéticos são comparados, mas o resultado final dessa conversão é o mesmo para ambos os casos: calor (MIKHAILOVSKY, 1999; BALAGEAS e LEVESQUE, 1998).

Considerando-se aplicações desses materiais no setor militar, pode-se dizer que a energia espalhada por um alvo (eco-radar), que seria utilizada para a sua detecção por meio de um radar, é atenuada e o objeto revestido com MARE torna-se mais difícil de ser detectado ou, como divulgado na literatura, “invisível” ao radar. No setor civil muitas são as aplicações de MARE, podendo-se citar seus benefícios de uso nas áreas de telecomunicações, no revestimento de aparelhos celulares e antenas de rádio-transmissão; médica, por exemplo, no revestimento de marca-passos; eletrônica, no revestimento de câmaras anecóicas utilizadas em setores de pesquisa e de controles industriais; de eletrodomésticos em geral na blindagem eletromagnética e no controle de interferências, entre outras aplicações (PINHO et al., 1999 e NOHARA, 2003).

Os materiais absorvedores de radiação eletromagnética têm atraído muita atenção nas últimas décadas, devido às crescentes exigências das legislações governamentais no controle de níveis de radiação eletromagnética espúria emitida por equipamentos eletrônicos, das normas industriais de compatibilidade e interferência eletromagnética, envolvendo a indústria de equipamentos eletroeletrônicos e telecomunicações, bem como a demanda da sociedade na confiabilidade de equipamentos eletrônicos (LEE, 1991; JOHNSON, 1992).

O primeiro material magnético conhecido pelo homem foi a magnetita,  $Fe_3O_4$ , que ficou conhecida como ferrita de ferro. Em 1948, Néel (LAX e BUTTON, 1962) apresentou uma quantidade de fenômenos básicos de spin-spin, que ocorria nas ferritas. As ferritas constituem uma classe muito importante de materiais magnéticos, por conterem íons magnéticos arranjados, que podem gerar magnetização espontânea, enquanto mantêm boas propriedades dielétricas. Ferritas são

usualmente obtidas por síntese estequiométrica de misturas de certos óxidos metálicos em altas temperaturas (1000 a 1500 °C) (VON AULOCK, 1965; MESHARAM et al., 2003; RIBEIRO, 2006).

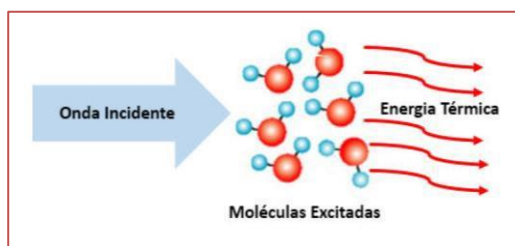
As propriedades magnéticas das ferritas estão relacionadas com os elétrons da camada incompleta dos íons do metal de transição. O elétron gera um campo magnético em torno do átomo e do seu próprio eixo denominado spin, esses movimentos geram um campo magnético denominado dipolo magnético. As perturbações causadas pelos dipolos magnéticos caracterizam o momento magnético. A interação dos momentos magnéticos induzidos por um campo magnético externo aplicado resulta nas propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais (PAULO, 2006). A soma desses momentos dá o momento magnético do átomo (NEDLOV, MILENOVA e DISHIVSKY, 1994; MESHARAM et al., 2003; NOHARA, 2003). Assim, o presente trabalho tem por objetivo apresentar uma revisão bibliográfica sobre cerâmicas absorvedoras de radiação eletromagnética, bem como fazer o estado da arte das publicações referente ao MARE entre os anos 2013 a 2019 usando a palavra-chave “ferrites absorbing radiation” no site [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com).

## 2 MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA - MARE

Os materiais absorvedores de radiação usam as propriedades de troca de energia da radiação eletromagnética por energia térmica, por exemplo, determinados tipos de materiais carbonosos, óxidos cerâmicos (ferritas) e polímeros condutores. Estes materiais quando atingidos por uma onda eletromagnética têm a estrutura molecular excitada e parte da energia incidente é convertida em calor (REZENDE, SILVA e MARTIN, 2000).



Figura 1- Esquema de transformação da energia eletromagnética em calor pelo MARE (SILVA et al., 2009).



A absorção da energia eletromagnética do MARE está ligada ao fenômeno da ressonância, que está relacionado com o mecanismo de interação onda-matéria. O termo ressonância é normalmente usado para especificar a faixa de frequência que o material apresenta absorção da onda eletromagnética dentro do espectro eletromagnético (CHO, KANG e OH, 1996).

Os MAREs, em sua maioria, são utilizados como recobrimento, por exemplo, em placas elastoméricas de polímeros a base de poliisopreno e policloropreno; mantas flexíveis de diferentes tipos de borrachas; tintas a base de resinas epoxídicas, fenólicas, poliuretânicas e espumas de precursores naturais e sintéticos. Portanto, são muito utilizados na forma de compósitos no qual o

centro absorvedor é disperso em matrizes de origem orgânica (parafina, resina epóxi, fenólica, poliuretano, entre outras) e inorgânicas (matrizes de silicone, entre outras). O tipo de aplicação do material absorvedor definirá a estrutura, aspecto e composição, como por exemplo, aplicações que exigem alta resistência mecânica e alta resistência às intempéries exigem que o MARE seja processado utilizando resinas termorrígidas, tais como epóxi e poliuretânica (JOHNSON, 1992; GEAR, 2004). Estes materiais quanto a forma de absorção são divididos em dois tipos: MAREs dielétricos e MAREs magnéticos:

Os MAREs dielétricos podem ser obtidos a partir da adição de pequenas partículas de carbono, grafite, ou partículas de metal pulverizadas em uma matriz polimérica (AFSAR et al., 1986; VERWEY e HELMANN, 1947). Os materiais dielétricos também podem ser obtidos a partir da adição de centros absorvedores, como o negro de fumo, fibras de carbono ou polímeros condutores, que promovem perdas dielétricas (permissividade elétrica). Usualmente esses aditivos apresentam alta área superficial, baixa massa específica e boa condutividade elétrica, características que permitem a atenuação da radiação eletromagnética incidente por meio da interação com o campo elétrico da onda (SANTANA, 2012).

As perdas promovidas pelos absorvedores dielétricos estão relacionadas com a interação onda-matéria entre o campo elétrico da radiação eletromagnética com o absorvedor dielétrico de forma que a formação dos dipolos elétricos e seu alinhamento com o campo elétrico (polarização) estão relacionados com o armazenamento da energia. A transformação desta energia em calor (efeito Joule), assim como também uma pequena corrente de fuga pela superfície e interior do dielétrico estão relacionados com a dissipação da mesma.

As superfícies dielétricas normalmente utilizadas no setor aeronáutico, como estruturas absorvedoras de radiação, são em plásticos reforçados, como, por exemplo, laminados de compósitos poliméricos com fibras de carbono (INTERNATIONAL ENCYCLOPAEDIA OF COMPOSITES, 1991). A quantidade de radiação refletida de uma estrutura de plástico reforçado por fibras é função da constante dielétrica dos materiais na superfície. A Tabela 1 apresenta algumas constantes dielétricas de compósitos com fibra de quartzo.

Tabela 1- Constantes dielétricas de alguns compósitos com fibras de quartzo.

COMPÓSITOS	CONSTANTE DIELÉTRICA	FATOR DE PERDA
Quartzo/Epóxi	2,8 - 3,7	0,006 - 0,013
Fibras de Quartzo/Bismaleimida	40 - 4,4	0,006 - 0,012
Fibras de Quartzo/Polimida	3,0 - 3,2	0,004 - 0,008
Fibras de Quartzo/PPS	3,3	0,0002
Fibras de Quartzo/(Astroquartz©-49)	3,8	0,0001 - 0,0002

Fonte: (DIAS, 2000).

Uma estrutura com espessura adequada pode ser projetada com características de transmissão máxima pela seleção das constantes dielétricas desejadas dos materiais empregados na sua preparação, para uma determinada banda de frequência de utilização (INTERNATIONAL ENCYCLOPAEDIA OF COMPOSITES, 1991).

Os MAREs do tipo magnéticos interagem com o campo magnético da onda eletromagnética, sendo que esta interação está relacionada com suas propriedades magnéticas, particularmente sua permeabilidade,  $\mu$  (LAX e BUTTON, 1962; LEE, 1991). Os centros absorvedores em MAREs magnéticos podem ser de natureza ferromagnética como partículas metálicas magnéticas ou ferrimagnética como as cerâmicas magnéticas, conhecidas como as ferritas.

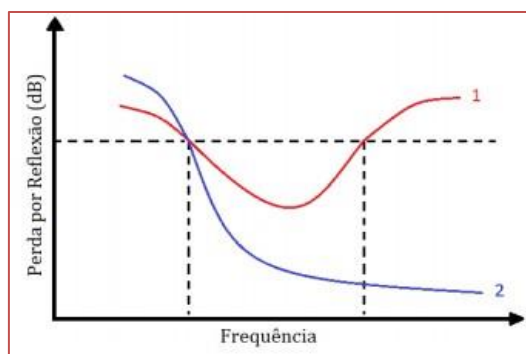
As perdas promovidas pelos absorvedores magnéticos estão relacionadas com o alinhamento e a rotação do spin de magnetização dentro dos domínios magnéticos (SILVA, 2000; DIAS, 2000; MIKHAILOVSKY, 1999; LAX e BUTTON, 1962) promovendo assim o armazenamento da energia. A dissipação ocorre também pela transformação de parte da energia da radiação em calor (efeito Joule), assim como quando o spin ao atingir altas velocidades de rotação em seu eixo, inverte seu sentido. Devido a uma série de eventos simultâneos que ocorre na estrutura da ferrita durante a interação com a onda eletromagnética, armazenamento e perdas dielétricas e magnéticas, não é possível isolar cada um em uma análise dos parâmetros complexos em função da frequência, devido à sobreposição dos fenômenos (NOHARA, 2003).

Os absorvedores magnéticos são constituídos geralmente de uma matriz polimérica como elastômeros à base de poli-isopreno, neopreno, nitrilas, silicones e/ou polímeros poliuretânicos, fenólicos ou epoxídicos, os quais são aditados com materiais com características magnéticas, por exemplo, as ferritas. Esses materiais podem ter em sua formulação, além da ferrita, partículas de carbono e/ou polímeros condutores. Pelo controle das propriedades magnéticas e espessura do material, o polímero aditado pode ser projetado para alcançar altos valores de permeabilidade. Isso envolve a seleção apropriada do aditivo, de sua concentração e distribuição na matriz do MARE, de modo a favorecer um alto fator de perda ( $\tan \delta$ ). Os absorvedores magnéticos são, normalmente, menos espessos, apresentando em alguns casos 1/10 da espessura dos absorvedores dielétricos. No entanto, as suas características de absorção são equivalentes às dos absorvedores dielétricos (INTERNATIONAL ENCYCLOPAEDIA OF COMPOSITES, 1991), mesmo com menor espessura.

Ainda existe uma classificação em relação à faixa de frequências absorvidas, onde há dois tipos de MAREs, o do tipo N ou de banda estreita e o do tipo W ou de banda larga. Os MAREs do tipo N (do inglês Narrow) são absorvedores de banda estreita ou ressonantes, onde possuem uma banda característica de absorção, sendo utilizados quando apenas uma frequência ou uma pequena faixa deve ser reduzida ou eliminada. Esse tipo de absorvedor é tipicamente usado para a eliminação de interferências em dispositivos eletrônicos, e na prevenção da reflexão de sinais de TV

em paredes de edifícios (SILVA, 2000). Os MAREs do tipo W (do inglês Wide) são aqueles que absorvem em banda larga de frequências, sendo utilizados para atenuar várias frequências. Esse tipo de absorvedor possui um vasto campo de aplicações, por exemplo, no revestimento de câmaras anecóicas. A Figura 2 ilustra curvas de atenuação típicas obtidas para estes dois tipos de absorvedores.

Figura 2 - Curvas de refletividade típicas de absorvedores tipos (1) N e (2) W (FAEZ et al., 2000).



Os MAREs possuem aplicações em vários seguimentos, tanto na área civil, quanto na militar. O uso desse tipo de material se faz necessário em muitos casos, por exemplo, sistemas de telecomunicações,

processamento digital de informações, redes de distribuição de energia, telefonia celular, prevenção de “fantasmas” em aparelhos de TV, segurança em fornos micro-ondas, equipamentos hospitalares, representam a maior parte do mercado para aplicação de materiais absorvedores de micro-ondas na área civil (GAMA, MOURA e REZENDE, 2006).

Os MAREs podem ser aplicados na área civil, como por exemplo, em blindagem interna de aeronaves civis, no isolamento dos cabos elétricos e na vedação das cabines de comando, evitando interferências na instrumentação das aeronaves como as provocadas por aparelhos celulares, na blindagem magnética de marca passos, no revestimento de câmara anecóica para ensaios eletromagnéticos, na blindagem de ambientes com fontes intensas de RF danosas ao tecido humano, em antenas de alto desempenho, no controle de interferência eletromagnética, etc.

No setor militar, os MAREs são utilizados no revestimento de superfícies externas e internas de aeronaves, veículos e embarcações militares, visando a “invisibilidade” ao radar, através da redução à refletividade da energia da onda eletromagnética incidente (NAITO, 1997). A Figura 3 apresenta algumas aplicações de MARE.

Figura 3 - Alguns exemplos de aplicações de MARE em blindagem eletromagnética; (1) Navio Sea Shadow da marinha americana; (2) Bombardeiro B2 da força aérea americana; (3) proteção eletromagnética em marca passos; (4) MARE utilizado em proteção eletromagnética de celulares; (5) Antenas de recepção e transmissão; (6) revestimento de câmara anecóicas ((1 e 2) SILVA, 2008; (3, 4, 5 e 6) GOOGLE IMAGENS, 2015).

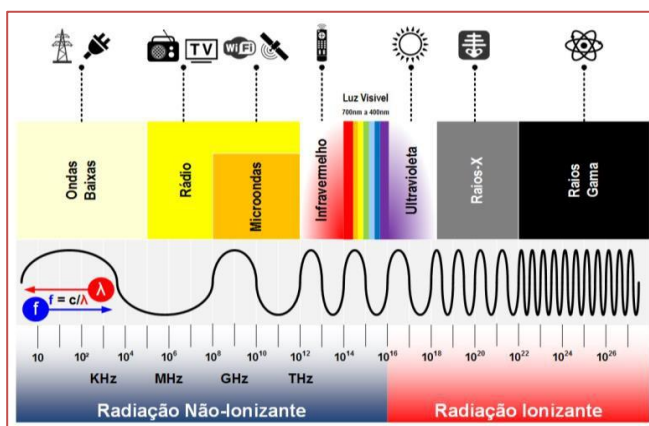


### 2.1 BANDAS DE FREQUÊNCIA

No projeto de desenvolvimento do MARE, é essencial o conhecimento da região de frequência do espectro eletromagnético a que se destina uma aplicação de absorção da radiação, existindo, portanto a necessidade de se identificar a faixa de frequência a que o material absorvedor apresenta absorção e assim selecioná-lo para aplicações específicas.

A Figura 4 exibe a divisão geral do espectro eletromagnético e suas principais utilizações dentro das faixas de frequências.

Figura 4 - Espectro da Radiação Eletromagnética (GOOGLE IMAGENS, 2019).



A radiação eletromagnética é dividida de acordo com sua frequência e comprimento de onda em raios gama, raios X, ultravioleta, etc. As bandas de frequência são subdivisões, ou seja, são regiões de frequência do espectro eletromagnético que servem para uso de várias aplicações específicas. A Tabela 2 exibe as bandas de frequência dentro da região de ondas de rádio da radiação eletromagnética.

Tabela 2 - Bandas de frequência de ondas de rádio.

KHz	MHz	GHz
3 à 30 Banda VLF (Very Low Frequency)	3 à 30 Banda HF (High Frequency)	3 à 30 Banda SHF (Super High Frequency)
30 à 300 Banda LF (Low Frequency)	30 à 300 Banda VHF (Very High Frequency)	30 à 300 Banda EHF (Extremely High Frequency)
300 à 3000 Banda MF (Medium Frequency)	300 à 3000 Banda UHF (Ultra High Frequency)	

KHz: Kilo Hertz = 1.000 Hz, MHz: Mega Hertz = 1.000.000 Hz, GHz: Giga Hertz = 1.000.000.000 Hz.

O exemplo mais explorado em relação às bandas de frequência são os radares. Eles geralmente operam nos limites de frequências relacionados na Tabela 3. Essas bandas de frequências cobrem o espectro eletromagnético de 3 MHz a 300 GHz. No setor aeronáutico, por exemplo, é indispensável o uso de radares para localização das aeronaves seja no campo civil ou militar, no entanto, a operação é mais utilizada na banda de frequência na faixa de micro-ondas designadas como bandas L, S, C, X e Ku. A Tabela 3 também relaciona os usos típicos dessas bandas.

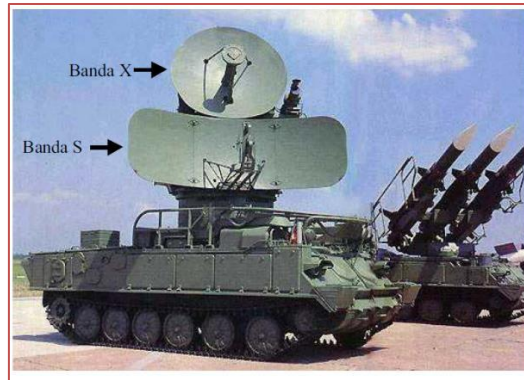
Tabela 3 - Faixa de frequência das bandas do espectro eletromagnético e seu uso geral.

Designação da banda	Faixa de Frequência (MHz)	Uso Geral
HF VHF UHF	3-30 30-300 300-1.000	Sistema de vigilância aérea de altíssimo alcance.
L	1.000-2.000	Sistema de vigilância aérea de médio alcance, controle de rotas de tráfego aéreo.
S	2.000-4.000	Sistema de vigilância aérea de médio alcance, controle próximo de tráfego aéreo, radares meteorológicos de longo alcance.
C	4.000-8.000	Monitoramento a longas distâncias, radares meteorológicos aero-embarcados.
X	8.000-12.000	Monitoramento a curtas distâncias, sistema guia de mísseis, radar marinho, sistema de interceptação de aeronaves.
Ku	12.000-18.000	Mapeamento de alta resolução, altimetria de satélites.
K	18.000-27.000	Pouco utilizado devido à interferência com o vapor de água.
Ka	27.000-40.000	Mapeamento de altíssima resolução, sistema de vigilância de aeroportos.
Milimétrica	40.000-300.000	Experimental

Fonte: (KNOTT, SHAEFFER e TULEY, 1985)

Os radares primeiramente realizam a varredura do espaço aéreo utilizando as bandas UHF, L, S ou C, uma vez que permitem cobrir grandes distâncias. Após a detecção do alvo no espaço aéreo vigiado, o sistema de defesa aérea faz o traqueamento (rastreamento) em alta resolução do alvo utilizando a banda X, para obtenção de informações como altura, velocidade e azimute (NOHARA, 2003). Por exemplo, o sistema móvel de artilharia anti-aérea russo “SA-6 Gainfui ZRK-SD Kub” é transportado em dois veículos (Figura 5), um deles transporta o sistema radar e o outro os mísseis. A antena na banda S é utilizada para vigilância do espaço aéreo, com uma faixa de alcance de 55-75 km. A antena na banda X é utilizada para detecção, identificação e traqueamento dos alvos com alta resolução, dentro de uma faixa de alcance igual a 28 km. Após o lançamento do míssil, seu vôo é guiado em direção ao alvo com informações provenientes do radar em terra operando na banda X (NOHARA, 2003).

Figura 5 - Sistema móvel de artilharia anti-aérea russo “AS-6 Gainfui ZRK-SD Kub”, composto por veículo radar e um veículo lançador de mísseis (NOHARA, 2003).



Em uma situação de entrada de uma aeronave hostil em espaço aéreo vigiado, a ação será a destruição da aeronave intrusa. As etapas de lançamento de um míssil para derrubar a aeronave hostil podem ser divididas em 4 partes (ZMUROV, 2002):

O sistema de defesa anti-aéreo baseado em terra irá detectar a aeronave hostil, e realizará o lançamento de um míssil.

Durante o vôo do míssil, dentro da faixa de alcance da estação em terra, o míssil é guiado com informações de longitude, latitude, velocidade e altitude do alvo, recebidas da estação em terra. As estações de terra possuem radares com grande diâmetro e alta potência, permitindo assim, um rastreamento preciso em longas distâncias.

Após determinada distância, quando a estação de terra já não permite mais guiar o míssil com precisão, entra em operação o sistema de traqueamento do míssil, que possui uma potência bem menor no seu radar.

#### 2.2.4 A ESTAÇÃO EM TERRA PODE DETONAR O MÍSSIL VIA RÁDIO.

Assim, uma aeronave militar com tecnologia de blindagem magnética utilizando materiais absorvedores de radiação, dificulta essa percepção ao radar inimigo em decorrência de suas propriedades de atenuação da onda refletida podendo aproximar-se do alvo sem ser percebido.

## 2.2 COMPOSIÇÃO DOS MARE

O MARE, geralmente, é composto pela matriz e pelos aditivos chamados centros absorvedores que podem ser de natureza dielétrica ou magnética, exceto para aplicações onde não se necessita de uma matriz polimérica como, por exemplo, um radome.

Como matriz polimérica no processamento de MARE para dispersão das partículas absorvedoras de radiação, por exemplo, as ferritas e o negro de fumo são utilizados vários tipos de materiais (LEE, 1991; LIU et al., 1995; CHO, KANG e OH, 1996; CABOT, 1998). A escolha da matriz polimérica depende do tipo da aplicação, podendo ser epóxi, silicone, poliuretano (PU), entre outras. Por exemplo, os PU são muito empregados na indústria aeronáutica por possuírem propriedades adequadas a este setor, tais como maior resistência à erosão, resistência a altas temperaturas de serviço, resistências físico-química e mecânica em gradientes de temperatura na faixa de  $-70^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ , e quando adicionados a ferritas e negro de fumo, há a possibilidade de atuarem como materiais absorvedores de radiação eletromagnética em determinadas faixas de frequências (LEE, 1991; AIYAR, 1999).

A escolha da matriz de um MARE depende do custo, da facilidade de processamento, da dispersão dos centros absorvedores e da aplicação que se destina o MARE. A matriz pode ser inerte, não contribuindo para absorção da radiação, assim como também pode ser uma matriz que potencializa a absorção de forma sinérgica com o centro absorvedor e isso está relacionado particularmente com suas propriedades elétricas. A Tabela 4 apresenta algumas matrizes poliméricas e suas propriedades elétricas.

Tabela 4 - Propriedades elétricas típicas de matrizes poliméricas.

Matrizes Poliméricas	Constante Dielétrica ( $\epsilon'/\epsilon_0$ )	Fator de Perda
Utilizadas em compósitos convencionais		
Poliéster	2,7 - 3,2	0,005 - 0,020
Epóxi	3,0 - 3,4	0,010 - 0,030
Cianato de éster	2,7 - 3,2	0,004 - 0,010
Utilizadas em compósitos para uso em alta temperatura		
Fenólicas	<b>3,1 - 3,5</b>	0,030 - 0,037
Polimidas	<b>2,7 - 3,2</b>	0,005 - 0,008
Silicone Polieteramida (PEI)	<b>2,8 - 2,9</b>	0,002 - 0,006
	<b>3,1</b>	0,004
Utilizadas em compósitos termoplásticos		
Policarbonato (LEXAN®) (G.E.)	2,5	0,0006
PPO (NORYL®) (G.E.)	2,6	0,0009
Polisulfona (PS)	3,1	0,003
Polietersulfona (PES) Polissulfeto de	3,5	0,003
Fenileno (PPS) Teflon® (E.I. Dupon)	3,0	0,002
	2,1	0,0004

Dados para frequências de 10 GHz a 20 °C.

Fonte: (LEE, 1991)

No caso dos centros absorvedores existe uma grande variedade tanto para os dielétricos como para os magnéticos. Encontra-se reportado na literatura que o negro de fumo tornou-se um dos aditivos mais aceitos comercialmente no processamento de plásticos condutivos e borracha devido sua semicondutividade intrínseca em absorvedores dielétricos. No caso dos absorvedores magnéticos, os centros absorvedores podem ser de natureza ferromagnética, quando se utiliza metais magnéticos ou podem ser de natureza ferrimagnética, quando se utiliza as cerâmicas magnéticas que é a proposta deste trabalho.

Nos MARE magnéticos, os materiais mais utilizados como centros absorvedores são as ferritas (CHO, KANG e OH, 1996), principalmente aquelas substituídas por metais divalentes, tais como níquel (Ni), manganês (Mn), zinco (Zn), cobre (Cu) e cobalto (Co). A relação entre as quantidades de ferritas e a matriz polimérica é bastante variada, podendo alcançar teores de ferritas da ordem de até 80% em massa, ou mais (CHO, KANG e OH, 1996). A quantidade de ferrita depende do nível de absorção e da frequência de trabalho que se deseja para o MARE.

O mecanismo de absorção das ondas eletromagnéticas das ferritas é mais complexo em relação aos materiais dielétricos. As ferritas apresentam perdas magnéticas e dielétricas, ou seja, valores de permeabilidade ( $\mu_r = \mu_r' - j \mu_r''$ ) e permissividade ( $\epsilon_r = \epsilon_r' - j \epsilon_r''$ ) (MIKHAILOVSKY, 1997; DIAS, 1998). As perdas magnéticas estão relacionadas com o alinhamento e a rotação do spin de magnetização dentro dos domínios das ferritas (SILVA, 2000; DIAS, 2000; MIKHAILOVSKY, 1999; LAX e BUTTON, 1962).

As propriedades magnéticas das ferritas estão diretamente relacionadas com os elétrons da camada incompleta dos cátions do metal. Nestas camadas, os números quânticos do orbital e do spin dos elétrons desemparelhados combinam com os momentos magnéticos dos demais elétrons (BUCHANAN, 1991). A soma desses momentos constitui o momento magnético do átomo (CHO, KANG e OH, 1996). Assim, a estrutura da ferrita tem influência no MARE que depende da distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos que exibirão características magnéticas distintas e de acordo com essas características haverá absorções diferentes.

Com relação à classificação das ferritas, cristalograficamente são divididas em dois grupos em relação ao sistema cristalográfico e em relação ao tipo de magnetismo, sendo este tipo tratado mais a frente do trabalho no subtópico de histerese ferrimagnética. Em relação ao tipo de sistema cristalográfico, as ferritas podem ser cúbicas e hexagonais, dando origem aos subgrupos:

- Estrutura tipo granada, com fórmula geral  $5\text{Fe}_2\text{O}_3:3\text{Me}_2\text{O}_3$ , onde  $\text{Me}_2\text{O}_3$  = óxido metálico de terras raras (p. ex. a granada de ítrio,  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (YIG), sendo que o ítrio não contribui para a magnetização).
- Estrutura tipo espinélio, com fórmula geral  $1\text{Fe}_2\text{O}_3:1\text{MeO}$ , onde  $\text{MeO}$  = óxido de metal de transição (p. ex. a magnetita,  $\text{FeFe}_2\text{O}_3$ ).

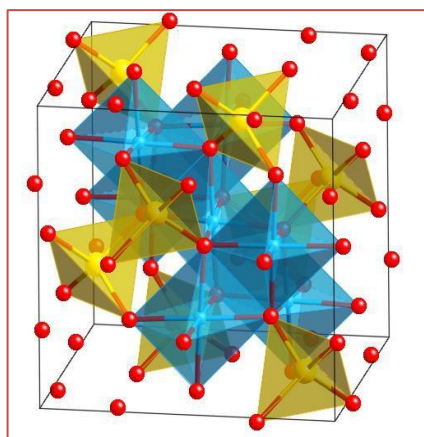
- Estrutura tipo hexagonal, com fórmula geral  $6\text{Fe}_2\text{O}_3:1\text{MeO}$ , onde MeO = óxido de metal divalente, grupo IIA da Tabela Periódica (p. ex. a ferrita de bário,  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (BUCHANAN, 1991).

Dentro das aplicações tecnológicas, todos os três tipos (granada, espinélio e hexagonal) podem ser utilizados na confecção de um MARE, no entanto, o uso predominante são das ferritas tipo espinélio e hexagonal como centros absorvedores magnéticos em materiais absorvedores de radiação eletromagnética.

### Ferritas do tipo espinélio

A Figura 6 ilustra a representação da estrutura de um espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  expondo a distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos. Vermelho O<sup>2-</sup>, amarelo M+2 (sítio tetraédrico – A) e azul M+3 (sítio octaédrico – B).

Figura 6– Representação de uma estrutura cúbica espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (<http://som.web.cmu.edu/structures/S060-MgAl2O4.html>).



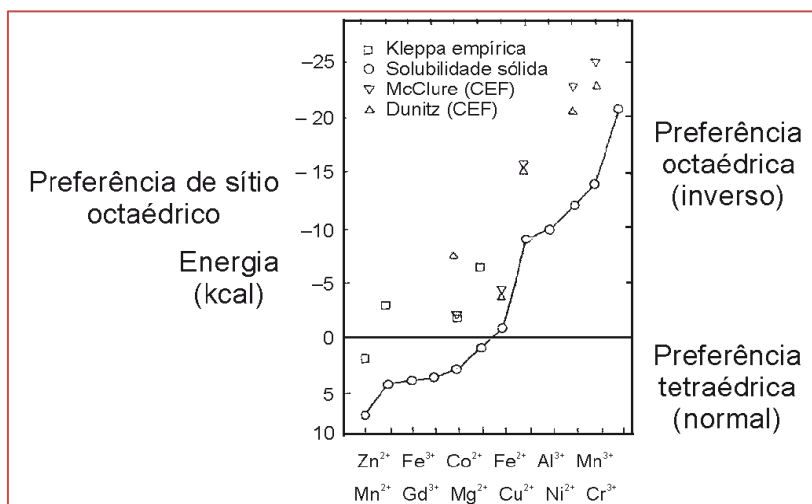
Dependendo da distribuição dos íons metálicos ou da distribuição dos cátions (A e/ou B) nos sítios tetraédricos e octaédricos da rede CFC, podem ser definidos três tipos de espinélio (ORLOV et al., 2011):

Espinélio normal –  $(\text{A}^{2+})_{\text{tet}}[(\text{B}^{3+}\text{B}^{3+})_{\text{oct}}]\text{O}_4$  – Nesta estrutura, o íon metálico  $\text{A}^{2+}$  está situado na posição tetraédrica e ambos os íons metálicos  $\text{B}^{3+}$  estão situados na posição octaédrica.

Por convenção, o sítio octaédrico é representado nas notações entre colchetes, [ ], enquanto os sítios tetraédricos são representados entre parênteses, ( ). Segundo O’Handley (1942), as posições preferenciais tetraédricas e octaédricas dos íons dentro da rede espinélio são determinadas com base na valência, tamanho do cátion e no campo cristalino. Na Figura 7 ilustra as energias preferenciais para vários cátions na estrutura do espinélio. Esta sequência de cátions na abscissa (eixo x) é simplesmente escolhida em termos da posição preferencial do sítio octaedral observado ou calculado.

Por meio da Figura 7 pode-se observar que o cátion  $\text{Zn}^{2+}$  possui a maior preferência pelo sítio A (tetraédrico), seguido dos cátions  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . No entanto, o cátion  $\text{Cr}^{3+}$  é o que possui a maior preferência pela posição B (octaédrica), seguido do  $\text{Mn}^{3+}$  e do  $\text{Ni}^{2+}$ . Assim, por exemplo, na ferrita  $\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$ , os íons de Fe possuem maior energia preferencial de acomodação (estabilidade) na posição tetraédrica em relação aos íons de  $\text{Co}^{2+}$ . Entretanto, a posição tetraédrica da estrutura do espinélio fica ocupada por oito íons de  $\text{Fe}^{3+}$ , e a posição octaédrica fica ocupada por oito íons de  $\text{Fe}^{3+}$  e oito íons de  $\text{Co}^{2+}$ , gerando, então, uma estrutura do espinélio inverso (COSTA et al., No prelo 2015).

Figura 7 - Energia preferencial dos cátions para vários íons metálicos de transição, nas posições A ou B. CEF para o campo elétrico cristalino (NAVROTSKY e KLEPA, 1968).



Em função dessas características e da disponibilidade no mercado, as ferritas tipo espinélio são muito utilizadas como aditivos no processamento de MARE, em materiais absorvedores à base

de polímeros, como tintas, borrachas e espumas, para faixas de frequências estreitas e largas (UFIMTSEV, 1996).

### Ferritas do tipo hexagonal

As ferritas hexagonais apresentam grande variedade de compostos associados com simetria hexagonal e romboédrica. Todas são sintetizadas com exceção da magnetoplumbico, de fórmula aproximada  $PbFe_{7,5}Mn_{3,5}Al_{0,5}Ti_{0,5}O_{19}$ , que é o único composto natural isomorfo com a ferrita de bário  $BaFe_{12}O_{19}$  (VALENZUELA, 1994; GOLDMAN, 2006).

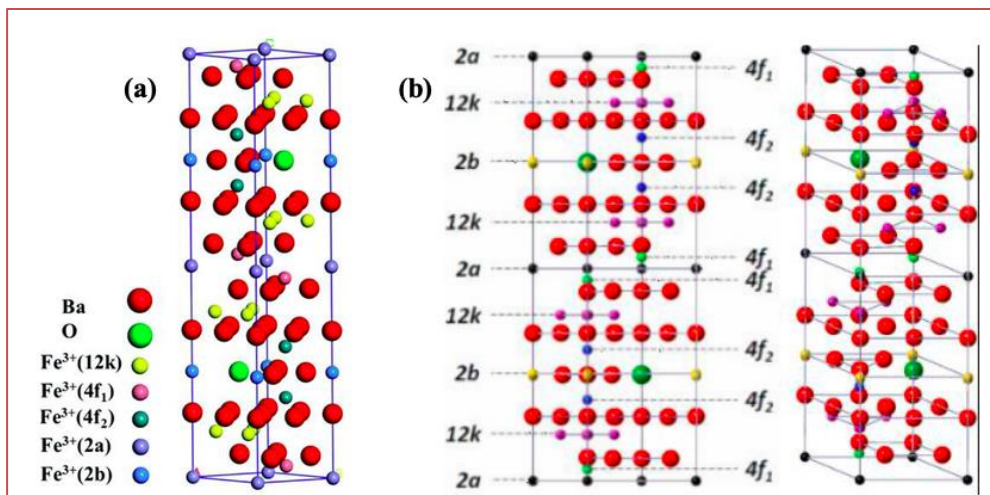
As ferritas hexagonais são materiais magnéticos cerâmicos, constituídos de ferro, oxigênio e outro metal e são obtidas através da mistura do óxido de ferro com outros óxidos na forma de pós. Estes materiais têm vasta aplicação como ímãs permanentes, sendo utilizados em motores, geradores, transformadores e dispositivos de gravação magnética, e também como absorvedores de radiação eletromagnética, em dispositivos que requerem o controle do nível da radiação eletromagnética, utilizados nos setores de aeronáutica, espacial, telecomunicações e médico. Atualmente em qualquer dispositivo eletroeletrônico que necessite de um ímã permanente, as hexaferritas de bário ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) encontram aplicação, devido a sua alta coercividade e baixo custo de produção, aplicabilidade em altas frequências, resistência ao calor e a corrosão (WANG, PONTON e HARRIS, 2001; LI et al., 2000; HAIJUN, XI e LIANGYING, 2002; CABRAL, OGASAWARA e TAVARES, 2004).

Segundo CABRAL (2005), as ferritas hexagonais têm despertado o interesse visando o seu desenvolvimento, pois que possuem várias aplicações devido a suas características de magnetização permanente, sendo que a ferrita hexagonal de bário, que dentre as ferritas hexagonais é a que possui o maior número de aplicações. As hexaferritas são classificadas em cinco tipos dependendo da sua fórmula e estrutura química. Estas incluem os tipos M ( $BaFe_{12}O_{19}$ ), W ( $BaMe_2Fe_{16}O_{27}$ ), X ( $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$ ), Y ( $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ ), e Z ( $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ ) (BUCHANAN, 1991; VALENZUELA, 1994; GOLDMAN, 2006). As estruturas cristalinas e magnéticas dos diferentes tipos de hexaferrita são muito complexas.

A Figura 8 ilustra as hexaferritas tipo M de  $BaFe_{12}O_{19}$ , onde  $Fe^{3+}$  (2a),  $Fe^{3+}$  (4f2) e  $Fe^{3+}$  (12k) correspondem aos sítios octaédricos, o  $Fe$  (4f1) corresponde ao sítio tetraédrico e  $Fe$  (2b) corresponde ao sítio bipirâmide trigonal e tipo M de  $SrFe_{12}O_{19}$  onde a camada mais alta consiste dos sítios octaédrico 2a e tetraédrico 4f1, a segunda camada consiste do sítio octaédrico 12k, a terceira camada consiste do sítio octaédrico 4f2 e do sítio bipirâmide trigonal 2b.



Figura 8 - Estrutura cristalina das hexaferritas (a) BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> e (b) SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (LIU et al., 2016; GONZALEZ et al., 2016).



Diversas substituições podem ser feitas nas ferritas hexagonais para melhorar suas propriedades magnéticas intrínsecas, em muitos casos os íons de Ba<sup>2+</sup> podem ser parcialmente ou completamente substituídos pelos íons Ca, Sr ou Pb que tem aproximadamente o mesmo raio iônico ou por íons trivalentes, tais como La<sup>3+</sup>. No último caso, a quantidade equivalente de íon ferrítico é reduzida a íons ferrosos para preservar a neutralidade elétrica das cargas (SMITH e WIJN, 1959). É possível também nessa estrutura cristalina substituir os íons Fe<sup>3+</sup> pelos íons trivalentes de Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup> e Sc<sup>3+</sup> ou por uma quantidade equivalente da combinação de íons divalentes e tetravalentes, tais como Co<sup>2+</sup> + Ti<sup>4+</sup> em BaCo<sub>x</sub>Ti<sub>x</sub>Fe<sub>12-2x</sub>O<sub>19</sub> ou Mn<sup>2+</sup> + Ti<sup>4+</sup> em BaMn<sub>x</sub>Ti<sub>x</sub>Fe<sub>12-2x</sub>O<sub>19</sub> (KOOLS, 1991; SMITH e WIJN, 1959; ALBANESE et al., 1980; TURILLI, LICCI E RINALDI, 1986). A substituição de Ba por Sr em ferritas tipo M (MFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) é importante tecnologicamente; como Sr<sup>2+</sup> é menor do que Ba<sup>2+</sup>, os íons magnéticos estão mais próximo e estabelecem interações mais fortes.

A substituição parcial dos íons de Sr<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>, ou ambos, pode proporcionar excelentes propriedades magnéticas intrínsecas das ferritas tipo M (LECHEVALLIER e LE BRETON, 2005; LECHEVALLIER et al., 2004). Em um projeto de um material absorvedor de radiação a base de cerâmicas magnéticas, deve-se considerar as vantagens nas propriedades mediante as substituições dos íons o que impacta diretamente na melhoria e eficiência do absorvedor.

### 2.3 INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA E DA ESPESSURA DE UM MARE

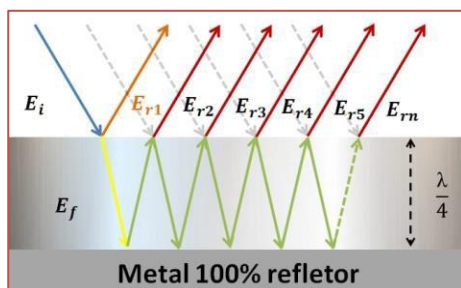
O MARE tem a função de atenuar a radiação eletromagnética incidente dentro da faixa de frequência de interesse. Basicamente, existem três técnicas de projetos para obtenção de absorvedores de radiação eletromagnética, tais quais, cancelamento de fase da onda eletromagnética incidente, espalhamento múltiplo da onda eletromagnética e utilização de materiais com perdas eletromagnéticas intrínsecas, dentro da faixa de frequências de interesse (COHN, DALY e PARKER, 1995).

Técnica de cancelamento de fases da onda eletromagnética é influenciada pela espessura do MARE. Esta técnica procura ajustar a espessura do absorvedor, de forma a provocar o cancelamento de fases da onda incidente com a onda emergente do absorvedor, na interface do material absorvedor com o ar. Quando uma onda eletromagnética incide sobre uma estrutura não transparente, sofre reflexão como resultado de um descasamento de impedância. Por ser a troca de momento, a onda refletida possui energia, mas com a fase da sua amplitude invertida conforme a terceira lei de Newton (ALONSO e FINN, 1972).

O mecanismo de cancelamento das ondas refletidas frontalmente (E<sub>r1</sub>) com as ondas refletidas posteriormente (E<sub>r2</sub>, E<sub>r3</sub>,..., E<sub>rn</sub>), em um MARE posicionado sobre uma placa 100% refletora, é representado na Figura 9. A espessura do MARE é ajustada para que proporcione uma diferença de fase entre a onda refletida frontalmente (R<sub>f</sub>) e as ondas refletidas posteriormente (R<sub>p</sub>), em 180°, proporcionando o cancelamento mútuo dessas ondas (interferência destrutiva). Essa espessura é denominada de espessura elétrica, pois sua dimensão corresponde a ao quarto do comprimento de onda incidente (NOHARA, 2003). A diferença entre a espessura física e a espessura elétrica deve-se às

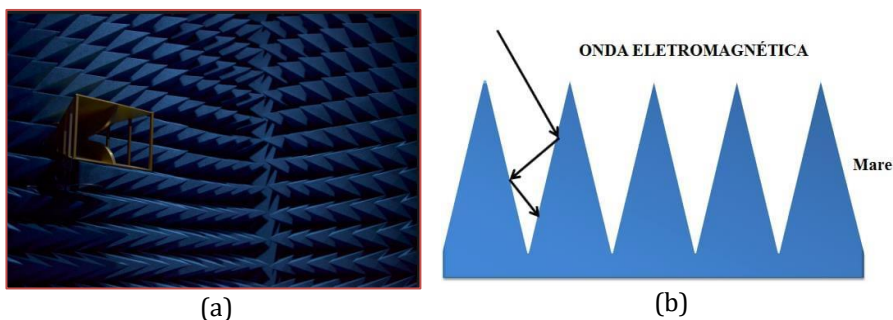
propriedades elétricas e/ou magnéticas do MARE e à diferença entre a impedância do meio externo e a do MARE, que provoca transmissão da onda em seu interior. A energia da onda que sofre múltiplas reflexões internas é absorvida pelos centros absorvedores existentes no MARE (SIMÕES, 2005).

Figura 9 - Esquema de reflexão de onda em um MARE sobre um plano refletor.



Técnica de espalhamento da onda eletromagnética é a mais utilizada, quando o principal interesse é reduzir o eco-radar pelo efeito físico de espalhamento da onda refletida em direções diferentes da antena receptora (COHN, DALY e PARKER, 1995). A geometria dos absorvedores é um fator importante, pois a atenuação da onda eletromagnética dependente da superfície se é rugosa ou tem nivelamento diferente. Devido à variação nos pontos, mais baixo e mais alto, ocorrem múltiplas reflexões superficiais da onda eletromagnética, logo a onda refletida no plano é absorvida em outro plano. Assim, a intensidade do campo vai sendo diminuída devido a essas reflexões superficiais, por exemplo, as paredes de uma câmara anecóica, como mostrada na Figura 10a, e detalhada na Figura 10b (MARINHO, 2010).

Figura 10- (a) Câmara anecóica (<https://centrosconacyt.mx/objeto/camara-anecoica/camaraanecoica/>) e (b) esquema de parede da câmara anecóica.



## 2.4 PROPRIEDADES ELETROMAGNÉTICAS DOS MARE

As características de absorção de um material absorvedor de radiação estão baseadas nas substâncias que absorvem energia do campo eletromagnético que o atravessa e essa absorção está ligada particularmente às propriedades de permissividade elétrica e permeabilidade magnética dos MARE. Na prática, para uma grande parcela de materiais absorvedores elétricos, as perdas são consequências da condutividade finita do material, enquanto que para os materiais magnéticos a rotação da magnetização dentro dos domínios é o principal mecanismo de perdas (MIGLIANO e DE FREITAS, 2002).

### 2.4.1 PERMISSIVIDADE ELÉTRICA ( $\epsilon$ )

A permissividade é a propriedade de um material ou meio dielétrico que representa o valor da energia eletrostática que pode ser armazenada por unidade de volume, quando se aplica uma unidade de tensão elétrica (CALLISTER, 2002). A permissividade elétrica de um material ( $\epsilon$ ) se refere ao processo de armazenamento e dissipação da energia do campo elétrico a que o material é submetido quando é colocado sob sua ação.

$$\epsilon = \epsilon' - j \epsilon \quad (1)$$

Na Equação 1, a grandeza permissividade elétrica é uma grandeza complexa e, portanto, depende de dois termos, cada termo se refere a cada parte do processo de armazenamento e dissipação de energia. O termo real ( $\epsilon'$ ) refere-se ao processo de armazenamento, enquanto o termo imaginário ( $\epsilon''$ ), ao processo de dissipação (SOOHO, 1960).

### 2.4.2 PERMEABILIDADE MAGNÉTICA ( $\mu$ )

A permeabilidade magnética,  $\mu$ , é uma propriedade que indica a facilidade com a qual o material pode ser magnetizado e é frequentemente expressa como um parâmetro relacionado à densidade de fluxo magnético  $B$  induzida pelo campo magnético de intensidade,  $H$  (BUENO, 2003).

Os absorvedores magnéticos têm como características principais, além da sua permissividade, a sua permeabilidade. A permeabilidade magnética de um material ( $\mu$ ) está ligada aos processos de armazenamento e dissipação da energia do campo magnético que o material é submetido quando é colocado sob sua ação. Verifica-se na Equação 2 que a grandeza permeabilidade magnética é grandeza complexa e, portanto, dependente de dois termos. Cada termo se refere a cada parte do processo de armazenamento e dissipação de energia devido ao campo magnético. O termo real ( $\mu'$ ) se refere ao processo de armazenamento, enquanto o termo imaginário ( $\mu''$ ), ao processo de dissipação (SIMÕES, 2005):

$$\mu = \mu' - j\mu'' \quad (2)$$

### 2.4.3 HISTERESE FERRIMAGNÉTICA

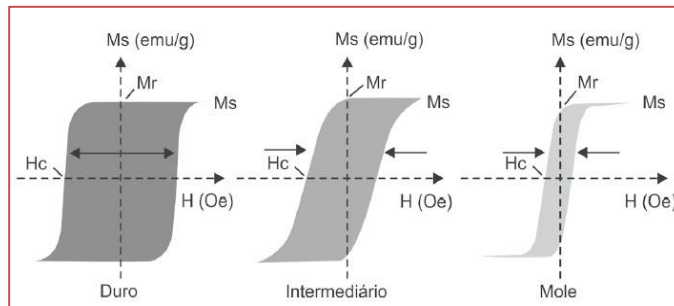
Todos os materiais ferro e ferrimagnéticos exibem o efeito de histerese na presença de um campo magnético aplicado ( $H$ ) e a indução magnética ( $B$ ) do material apresentando, conseqüentemente, propriedades associadas a esse efeito como permeabilidade magnética, saturação de magnetização e forças coercitivas (BUCHANAN, 1991).

Substâncias ferrimagnéticas também consistem de domínios magneticamente saturados e pode exibir magnetização espontânea considerável a temperatura ambiente. Elas apresentam o fenômeno de magnetização de saturação e histerese magnética, semelhante ao material ferromagnético (JESUS, 2012).

Em relação à classificação das ferritas quanto ao magnetismo, são classificadas como magnetos duros (hard), intermediários (meios de gravação) e moles (soft) (Figura 11). As ferritas duras são consideradas magnetos permanentes, ou seja, materiais difíceis de serem magnetizados e desmagnetizados retendo a magnetização mesmo depois da remoção do campo magnético. O valor de coercividade é da ordem de  $2,5 \times 10^4$  Oe (O'HANDLEY, 1942).

Os materiais magnéticos duros são utilizados em ímãs permanentes, que devem possuir uma alta resistência à desmagnetização. Em termos de comportamento de histerese, o material magnético duro possui remanência, coercividade e fluxo de densidade de saturação elevada, bem como uma baixa permeabilidade inicial e grandes perdas de energia por histerese (CALLIESTER, 2002).

Figura 11 - Curvas de histerese para ferritas com comportamento duro, intermediário e mole (COSTA et al., No prelo 2015).



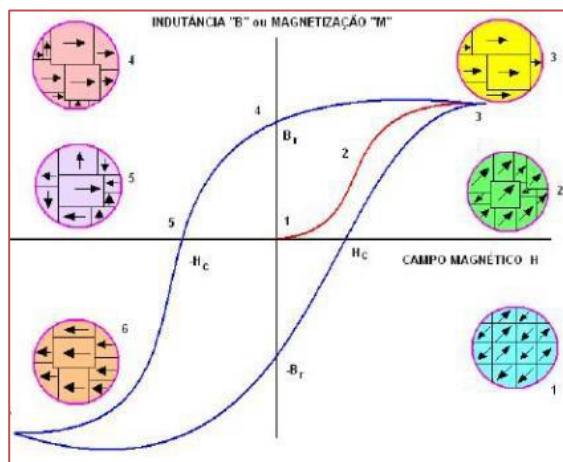
Os materiais magnéticos moles são usados em dispositivos que são submetidos a campos magnéticos alternados e onde as perdas de energia têm que ser baixas, por exemplo, os núcleos de transformadores. Portanto, a área relativa no interior do ciclo de histerese deve ser pequena, ela é caracteristicamente fina e estreita (CALLIESTER, 2002).

As ferritas moles são materiais considerados magnetos não permanentes ou de alta permeabilidade, ou seja, materiais que são facilmente magnetizados e desmagnetizados. O valor de coercividade para estas ferritas ocorre para campos baixos,  $H_c \leq 103 \text{ A/m}$ . As ferritas com características duras são as de estrutura cristalina hexagonal, e as consideradas moles são as com estruturas cúbicas. As ferritas usadas para meios de gravação apresentam um comportamento entre as ferritas duras e moles, com valor de coercividade entre  $104 < H_c \leq 105 \text{ A/m}$  (O'HANDLEY, 1942).

A Figura 12 representa o ciclo de histerese de um material magnético. Inicialmente, o campo é nulo e aumenta gradativamente até atingir a magnetização de saturação,  $M_s$ , (linha tracejada), em seguida, é reduzido até atingir o valor nulo restando à magnetização remanente ou remanência ( $M_R$ ). O sentido do campo é invertido e aumenta. O campo continua a aumentar até o material alcançar o valor de saturação no sentido inverso. O campo é posteriormente reduzido e invertido, até fechar o ciclo. O campo reverso é conhecido como campo coercivo ou coercividade ( $H_c$ ). (KNOBEL et al., 2008).

Para um centro absorvedor magnético, as características do tamanho e da forma de uma curva de histerese são de considerável importância prática, visto que a área no interior de um ciclo representa a perda de energia magnética por unidade de volume do material por ciclo de magnetização-desmagnetização, onde se consegue mensurar essa perda, classificar o material quanto ao magnetismo e selecioná-lo para uma aplicação mais adequada no desenvolvimento do MARE.

Figura 12 - Esquema de um ciclo de histerese (FARIA, 2014).



## 2.5 MÉTODOS DE ANÁLISES

A eficiência do material absorvedor ou o quanto o objeto está absorvendo da radiação incidente é medida pela densidade de fluxo de energia do campo espalhado pelo objeto na direção de um receptor do radar, comumente chamado de RCS (HALLIDAY e RESNICK, 1984; JOHNSON, 1992; BRUGESS e BERLEKAMP, 1988). A relação entre perda de reflexão (dB) e a porcentagem de absorção de sinal de radiação é obtida via medidas de refletividade. Os métodos de análises mais utilizados são: Teste de refletividade e absorção em Câmara Anecóica; Guia de onda; Permeabilidade e Permissividade; Arco NRL; Perda por inserção entre antenas e Seção reta radar;

### 2.5.1 TESTE DE REFLETIVIDADE E ABSORÇÃO EM CÂMARA ANECÓICA

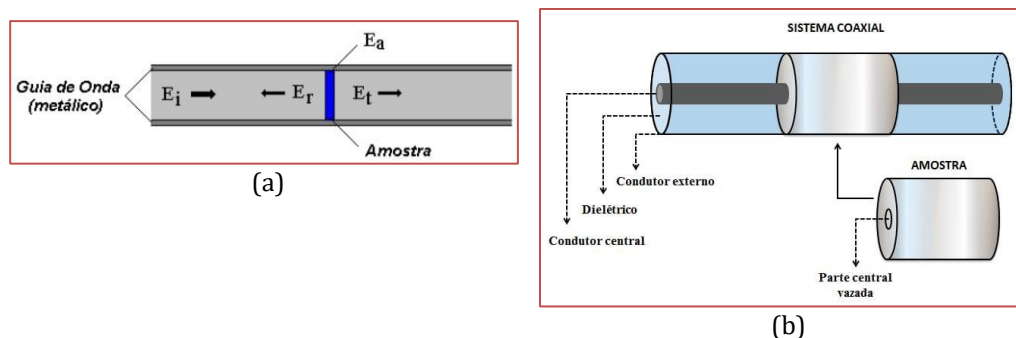
A avaliação das propriedades eletromagnéticas dos materiais tais como refletividade e a absorção de ondas eletromagnéticas, deve ser realizada no meio ambiente livre de interferências eletromagnéticas externas, de modo que forneça resultados confiáveis das propriedades medidas. O meio ambiente desenvolvido com este objetivo é a câmara anecóica (NOHARA, 2003).

A câmara anecóica tem por finalidade simular um ambiente de teste equivalente ao espaço livre, imune a reflexões, de modo a assegurar a uniformidade em amplitude e fase do sinal incidente na região que contém o dispositivo em teste (MIACCI, 1999). As câmaras anecóicas são construídas com paredes metálicas para blindagem externa, e revestidas em seu interior por absorvedores de ondas eletromagnéticas com características de absorção específicas para a frequência ou faixa de frequências de interesse (NOHARA, 2003). Os absorvedores são posicionados nas paredes, teto e chão (se necessário), e convertem a energia eletromagnética em calor, reduzindo, assim, as reflexões indesejáveis (ecos) no interior da câmara (NOHARA, 2003). Na Figura 10a tem o exemplo da câmara anecóica.

### 2.5.1 GUIA DE ONDA

O guia de onda é um dispositivo construído com alta precisão mecânica, onde a onda eletromagnética se propaga no sistema fechado (NICHOLSON e ROSS, 1970). O sistema de medidas é formado por, basicamente, do guia de onda com o terminal para o gerador de sinais e o guia para o analisador de espectro. A amostra é colocada no interior do guia de onda e de acordo com a posição do terminal ligado ao analisador de espectro, pode-se determinar as energias refletida ( $E_r$ ) e transmitida ( $E_t$ ) pela amostra em estudo (Figura 13a), obtendo assim, a energia absorvida pelo material ( $E_a$ ). O sistema de medidas também pode ser ajustado para medir o coeficiente de reflexão do material, tendo uma placa metálica posicionada sob este (NOHARA, 2003).

Figura 13 – (a) Esquema do dispositivo utilizado no método de guia de onda.  $E_i$  – energia incidente,  $E_r$  – energia refletida,  $E_t$  – energia transmitida,  $E_a$  – energia absorvida pelo material (NOHARA, 2003) e (b) Esquema da disposição do corpo-de-prova no método de caracterização eletromagnética via coaxial.



O tamanho do guia de onda, e conseqüentemente da amostra, são determinados pela faixa de frequência utilizada para caracterizar o material. Quanto menor a frequência, maior é a dimensão do guia de onda, uma vez que o comprimento de onda é maior (NOHARA, 2003). Uma alternativa para o método de caracterização eletromagnética utilizando guias de onda é o método coaxial, onde o corpo-de-prova é posicionado entre os condutores central e externo (Figura 13b). No método coaxial o tamanho do corpo-de-prova é fixo para a larga faixa de frequência, por exemplo, de 2-18 GHz, com dimensão da ordem de milímetros. O esquema de medidas segue o princípio da Figura 13b, onde podem ser avaliados os coeficientes de reflexão, transmissão e absorção (NOHARA, 2003).

### 2.5.3 PERMEABILIDADE E PERMISSIVIDADE

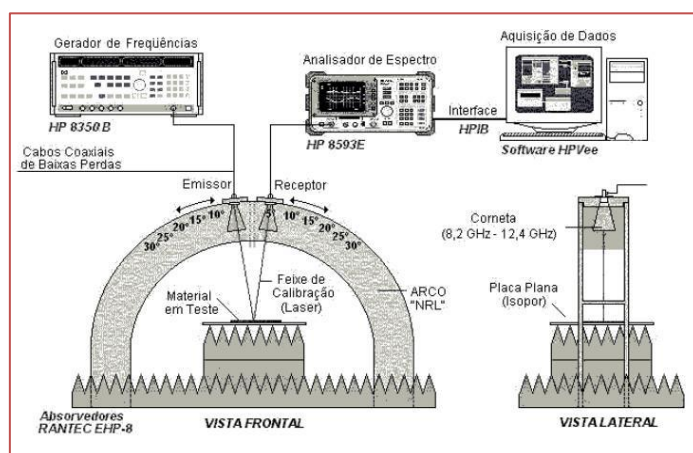
Um parâmetro importante na caracterização eletromagnética de materiais absorvedores é a determinação dos seus parâmetros complexos: permeabilidade relativa ( $\mu_r = \mu' - j\mu''$ ) e permissividade relativa ( $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$ ), relacionados com as propriedades intrínsecas do material. A permeabilidade relativa caracteriza a interação do material com o campo magnético da onda eletromagnética, e a permissividade relativa com o campo elétrico. Os termos  $\mu'$  e  $\epsilon'$  estão relacionados com o armazenamento da energia do campo magnético e elétrico, respectivamente, e os termos  $\mu''$  e  $\epsilon''$  com as perdas (NICHOLSON e ROSS, 1970; GUREVICH et al., 1985; GUREVICH et al., 1996).

### 2.5.4 ARCO NRL

O método do arco NRL (Naval Research Laboratories) foi concebido no Laboratório de Pesquisa Naval dos Estados Unidos da América, na década de 50, como um meio de avaliar materiais absorvedores de micro-ondas (KNOTT, SHAEFFER e TULEY, 1985). Este método foi desenvolvido com o objetivo de determinar o coeficiente de reflexão em diferentes ângulos do sinal incidente. O arco consiste, basicamente, de uma estrutura de madeira que permite fixar o par de antenas em diversos ângulos. De acordo com a Figura 14, o material em teste é posicionado sobre o

pequeno pedestal no centro da curvatura do arco. O sinal que atinge a amostra é obtido pelo gerador de sinais ligado a antena transmissora, e o sinal refletido são capturados pela antena receptora, transmitindo-o para o detector e para o amplificador (KNOTT, SHAEFFER e TULEY, 1985).

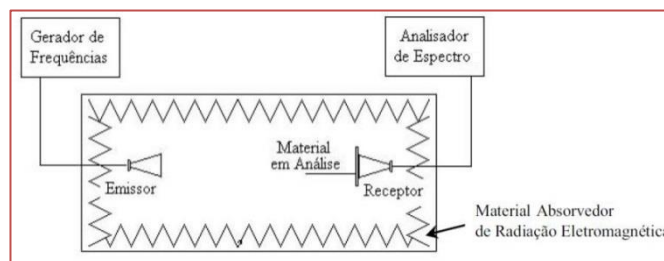
Figura 14- Esquema do Arco NRL instrumentado (REZENDE et al., 2003).



### 2.5.5 PERDA POR INSERÇÃO ENTRE ANTENAS

Este método de análise fornece o coeficiente de transmissão do material em estudo ( $E_t$ ), e consiste em colocar duas antenas, uma emissora e outra receptora, apontadas entre si, podendo ser aplicado em campo aberto ou em câmara anecóica (Figura 15) (KNOTT, SHAEFFER e TULEY, 1985). O sinal de referência é obtido por emissão direta do sinal da corneta transmissora para a receptora. Em seguida, o material em teste é posicionado em frente à corneta receptora e novas medidas são realizadas. A diferença entre o sinal de referência e a leitura obtida com o material é o coeficiente de transmissão do material ( $E_t$ ).

Figura 15 - Esquema para medidas de perda por inserção entre antenas - coeficiente de transmissão (KNOTT, SHAEFFER e TULEY, 1985).



### 2.5.6 SEÇÃO RETA RADAR

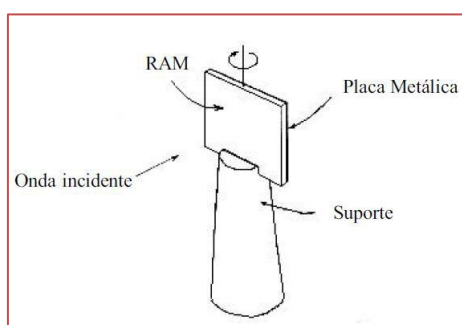
O radar pode ser definido como o aparelho que transmite onda eletromagnética e detecta objetos pela energia espalhada que retorna em direção ao receptor da antena. Os radares normalmente operam em faixa estreita do espectro eletromagnético devido à disponibilidade de componentes em certa faixa de

frequência, efeitos de propagação da onda eletromagnética, resolução angular desejada, características de espalhamento do alvo, entre outros (KNOTT, SHAEFFER e TULEY, 1985).

Quando a onda eletromagnética incide no material refletor, a energia incidente é refletida em várias direções. A distribuição espacial da energia refletida depende do tamanho, forma, composição do material, frequência da onda incidente e interação com o meio ambiente. Essa distribuição da energia refletida é chamada de espalhamento e o refletor é denominado de alvo. A quantidade de energia refletida pelo alvo é determinada pela direção do espaço que pode ser medida. Essa medida é denominada seção reta radar (Radar Cross Section – RCS) e a letra grega  $\sigma$  é utilizada para sua representação (NOHARA, 2003).

Os métodos utilizados para avaliação da seção reta radar de materiais absorvedores de radiação eletromagnética requer painel plano com dupla face, onde os lados são utilizados como material refletor (referência), e o outro é recoberto com o material absorvedor. A Figura 16 ilustra o esquema simplificado dessa metodologia de determinação da seção reta radar.

Figura 16- Esquema do método de determinação da seção reta radar utilizando placa plana (KNOTT, SHAEFFER e TULEY, 1985).



O painel é fixado no suporte que permite a sua rotação, posicionado em frente das antenas transmissoras e receptoras. A vantagem dessa metodologia é a avaliação da referência e do material absorvedor pela rotação do suporte de 0 a 360°.

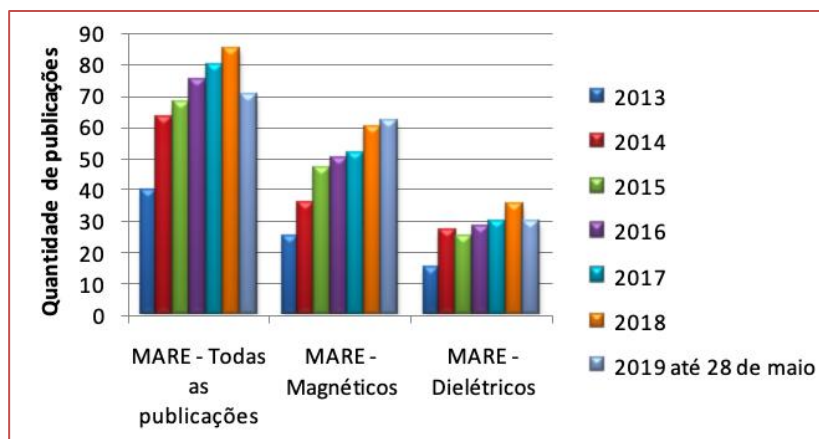
### 3 ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Dada a grande importância dos materiais absorvedores de radiação num vasto campo de aplicação e em diferentes seguimentos, em especial os que utilizam cerâmicas magnéticas por serem os mais utilizados, se têm a necessidade de fazer um levantamento bibliográfico sobre o tema, enfatizando os melhores resultados de absorção obtidas nos trabalhos para conhecimento científico- tecnológico.

Por meio do site [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com) foi realizada uma busca nos últimos seis anos (2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018 e 2019 até 28 de maio) sobre publicações envolvendo o tema de materiais absorvedores de radiação eletromagnética utilizando a palavra-chave “ferrites absorbing radiation”. Após a busca, foi verificado os artigos para se obter apenas os artigos que investigaram os materiais absorvedores de radiação eletromagnéticas (MARE), portanto, o total de artigos foram de 481.

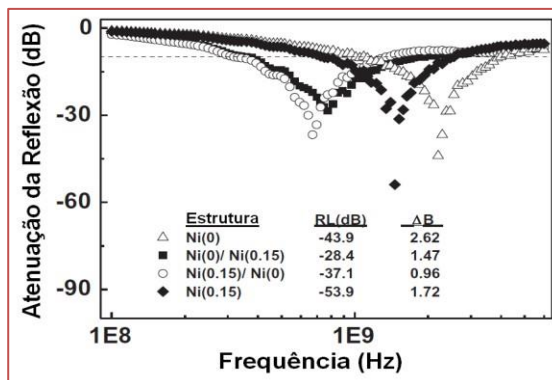
A Figura 17 ilustra o gráfico dos 481 artigos encontrados entre os anos de 2013 a 2019 até 28 de maio para MAREs, subdividido em MAREs magnéticos e MAREs dielétricos. Pode-se perceber o crescente interesse pelo tema de pesquisa de absorvedores magnéticos, em comparação aos absorvedores dielétricos. Assim, devido à grande importância dos MAREs magnéticos num vasto campo de aplicações, será feito um breve reuiu dos artigos mais relevantes de cada ano abordando os seus resultados com relação à absorção da radiação obtida nos trabalhos.

Figura 17- Publicações no Science Direct relacionados com absorvedores de radiação eletromagnética referentes aos anos 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018 e 2019 até 28 de maio.



Tong et. al., (2013) investigaram a dependência da ferrita NiCuZn sintetizada por reação no estado sólido no comportamento de absorção de micro-ondas da matriz polimérica de resina epoxi. A resposta de frequência de absorção de micro-ondas em compósitos de ferrita foi atribuída à sua perda magnética macroscópica e perda dielétrica correlacionada com o movimento de domínio- parede, ressonância de spin e relaxação dipolar. A Figura 18 ilustra a perda por refletividade do absorvedor. Os resultados indicam que a perda máxima ocorreu nos compósitos de ferrita com uma camada de espessura 7,2 mm ( $x=0,15$ ) onde a absorção verificada foi de -53,9 dB em 1,46 GHz, com largura de banda de absorção de 1,72 GHz.

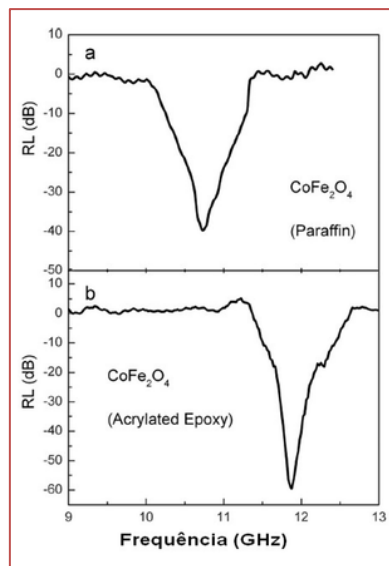
Figura 18 – Atenuação de reflexão em função da frequência.



Yalçın, Bayrakdar e Özüm (2013) investigaram a obtenção de nocompósitos de parafina e resina epoxi acrilada com cargas de nanopartículas de ferrita tipo espinélio, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, obtida pelo processo hidrotérmico com objetivo de investigar a transição spin-flop e determinação da permissividade. Observou-se que a transição de spin-flop ocorreu do estado antiferromagnético para estado misto e, em seguida, para o estado ferromagnético para amostras de dopada Zn. Notou-se que a permissividade aumentou com o aumento da frequência, sugerindo um comportamento de ressonância. A Figura 19 ilustra a perda por refletividade. Como resultado foi observado que o nanocompósito de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com matriz epoxi acrilada obteve o melhor resultado com uma absorção de -59,80 dB em 11,86 GHz tornando-o bom candidato para aplicações em blindagem eletromagnética.

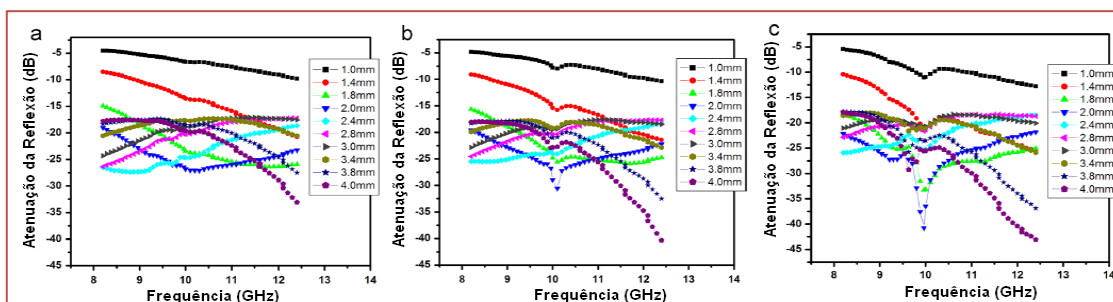


Figura 19 - Espectros de absorção para amostras de nanocompósitos de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com Parafina (a) e Epoxi Acrilada (b).



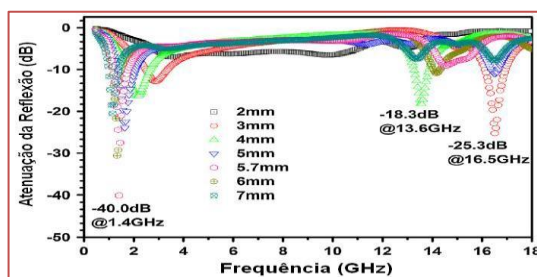
Ozah e Bhattacharyya (2013) desenvolveram MARE magnético a partir do compósito feito com ferrita nanométrica de bário (BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) na matriz de resina fenólica (Novolac) para aplicação na faixa de frequência entre 8,2 e 12,4 GHz. A Figura 20 ilustra a perda de refletividade dos compósitos com espessura variada de 1 a 4 mm e com proporções de 30%, 40% e 50% de ferrita BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Observou-se máxima absorção de -37,06 dB em 9,5 GHz para 50% em peso de ferrita de bário no compósito.

Figura 20 - Perda de reflexão calculada para compósitos BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/NPR com espessura de 1mm à 4mm com (a) 30 wt%, (b) 40 wt% e (c) 50 wt% de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.



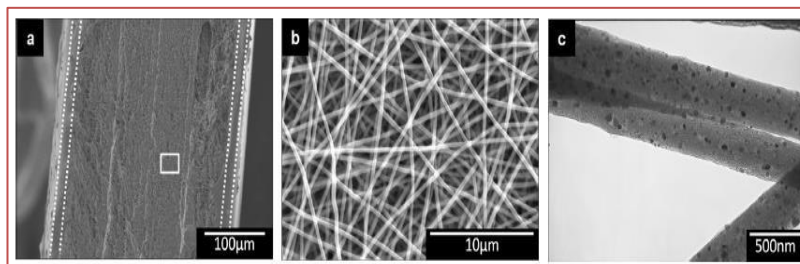
Qing et al., (2014) investigaram microesferas nanoporosas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que foram sintetizadas pelo método solvotérmico usando líquido iônico funcionalizado como a fonte de ferro. Os parâmetros eletromagnéticos das microesferas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> indicaram que esses nanoporos contribuíram para o aumento da perda dielétrica e fez uma correspondente impedância efetiva entre perda dielétrica e perda magnética, aumentando assim a absorção da onda eletromagnética. A Figura 21 ilustra a perda de reflexão em função da frequência. Notou-se que as microesferas nanoporosas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> podem ser potencialmente utilizadas como absorvedores de onda eletromagnética em aplicações de MARE.

Figura 21 - Perda de reflexão.



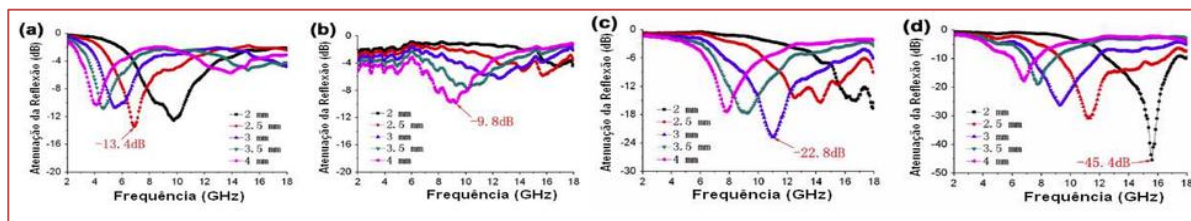
Bayat et al., (2014) estudaram a eficácia de blindagem de interferência eletromagnética (EMI SE) dos compósitos multifuncionais de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/nanofibra de carbono na região de banda X (8,2 à 12,4 GHz). Observou-se por meio dos resultados eletromagnéticos que os compósitos eletromagnéticos são eletricamente condutivos e magneticamente permeáveis, o que os tornam candidatos adequados para aplicações de blindagem de interferência eletromagnética. Verificou-se que a adição de polidimetilsiloxano elastomérico (PDMS) como um revestimento para compósito de nanofibra de carbono fortaleceu a estrutura composta sem interferir com sua eficiência de blindagem eletromagnética (Figura 22).

Figura 22 – Micrografias MEV de (a) área da seção transversal de PDMS A5F900 revestido (as linhas tracejadas mostram os limites aproximados de camada de PDMS revestido), (b) estrutura das nanofibras da área ampliada dentro do quadrado em (a), e (c) micrografia MET para amostra A5F900 mostrando a distribuição das nanopartículas no interior das nanofibras de carbono.



Liu, Huang e Zhang (2014) investigaram a absorção eletromagnética dos nanocompósitos de poli(3,4-etilenodioxifenol), grafeno e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(PEDOT/GN/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Notou-se que o nanocompósito apresentou excelentes propriedades de absorção de micro-ondas de banda larga de absorção. A Figura 23 ilustra os gráficos de perda de reflexão (dB) em função da frequência (GHz) dos nanocompósitos. Os resultados mostram que quando a espessura do nanocompósito foi de 2 mm, a perda de reflexão máxima foi de -45,4 dB em 15,6 GHz para o nanocompósito PEDOT/GN/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Fig. 23d). Em comparação com PEDOT/GN, GN/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e PEDOT/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o reforço nas propriedades de absorção de micro-ondas do PEDOT/GN/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> são devido ao melhor das impedâncias e os efeitos interfaciais reforçados. Os autores concluíram que os resultados fornecem um método viável para fabricar nanocompósitos com forte absorção e larguras de banda de absorção larga.

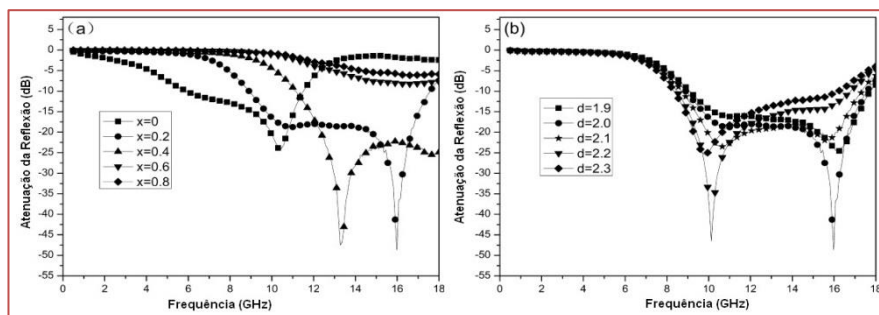
Figura 23 - Curvas de perda de reflexão para PEDOT/GN (a), PEDOT/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (b), GN/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (c) e PEDOT/GN/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (d).



Meng et al., (2015) investigaram a hexaferrita de bário dopada com Ni ( $\text{BaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiFe10019}$ ), a fim de alcançar uma largura de banda de absorção mais ampla com menor perda de reflexão (RL) em absorvedor eletromagnético. O íons de níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) foi empregado para ocupar parcialmente os sítios de íons de cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ) em  $\text{BaCoTiFe10019}$ . Eles utilizaram parafina como matriz dos compósitos de hexaferrita de bário (tipo-M). A Figura 24 apresenta a perda de reflexão

(RL) em função da frequência dos compósitos  $\text{BaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiFe10019}$  onde em (a) é medido a RL de amostras ( $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6$  e  $0,8$ ) com espessura igual a 2 mm, e em (b) utilizou a melhor condição dada em (a), ou seja,  $x = 0,2$  e variou-se a espessura. Baseados nos parâmetros eletromagnéticos, observou-se que o compósito  $\text{BaNi}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{TiFe10019}$ /parafina foi o que apresentou a máxima perda de reflexão atingindo  $-48,68$  dB quando a espessura foi de 2 mm e sua largura de banda foi de 7,26 GHz (9,72 – 16,98 GHz). Além disso, o compósito  $\text{BaNi}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{TiFe10019}$ /parafina com espessura de 2 mm, com absorção de micro-ondas inferior a  $-20$  dB, apresentou largura de banda de 12,36 à 18 GHz, o que pode cobrir toda a banda Ku. Assim concluiu-se que as performances de excelente absorção de  $\text{BaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiFe10019}$  apresentam grande potencial em campos de alta frequência de absorvedores de micro-ondas.

Figura 24 - Espectros de perda de reflexão para compósitos  $\text{BaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiFe10019}$ : (a) medidas de perdas de reflexão de diferentes amostras ( $x = 0-0,8$ ) com espessura de 2 mm e (b) curvas de absorção de micro-ondas de  $\text{BaNi}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{TiFe10019}$  de amostras com diferentes espessuras.



Xu et al., (2015) desenvolveram absorvedores de dupla-camada de polianilina (PANI) e nanocompósitos de polianilina/magnetita (PANI/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ou (PFC) com uma espessura total de 1 mm e com propriedades reforçadas de absorção de micro-ondas. Verificou-se que os absorvedores de micro-ondas de dupla-camada têm melhores propriedades de absorção de micro-ondas em relação aos absorvedores de micro-ondas de camada única, onde as propriedades de absorção de micro-ondas da estrutura de dupla camada são influenciadas pelas interações de acoplamento entre a camada absorvente e a camada correspondente. Figura 25 apresenta um esquema do absorvedor de camada dupla. Os resultados indicam que quando a camada absorvente é PANI (com espessura de 0,4 mm) e a camada correspondente é o compósito PFC (com espessura de 0,6 mm), observou-se uma absorção de  $-42$  dB em 29,27 GHz com uma largura de banda de 11,8 GHz com valor de RL abaixo de  $-10$  dB. Enquanto que quando a camada absorvente foi o compósito PFC e a camada correspondente foi PANI, com a mesma espessura de 0,5 mm, observou-se uma absorção de  $-54$  dB em 33,72 GHz, com uma largura de banda de 11,28 GHz com valor de RL abaixo de  $-10$  dB (Figura 26).

Figura 25–Proposta da Estrutura de dupla-camada de absorvedor de micro-ondas.

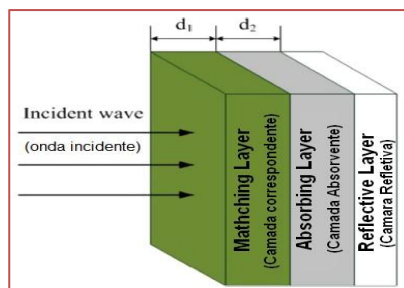
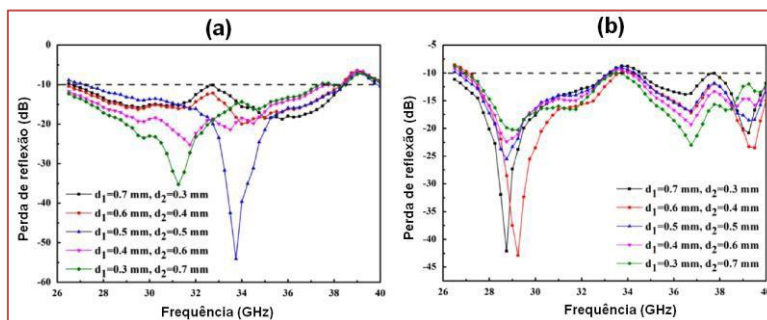
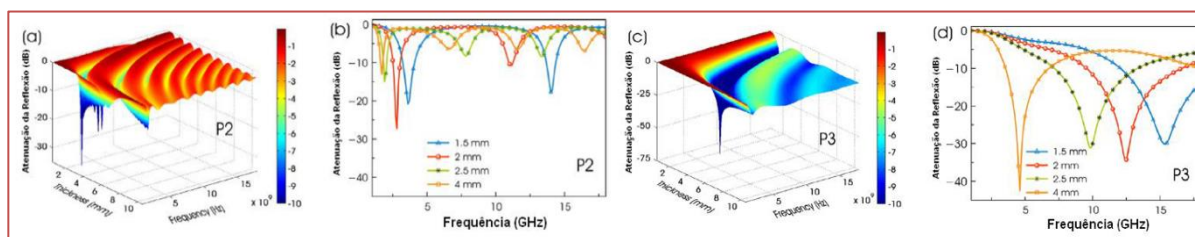


Figura 26 – (a) Perda de reflexão (RL) de absorvedores de camada dupla constituído de PANI como camada correspondente (d1) e PFC como camada de absorção (d2) a 26,5-40 GHz. (b) Perda de reflexão (RL) de absorvedores de camada dupla constituído de PFC como camada correspondente (d1) e PANI como camada de absorção (d2) a 26,5-40 GHz.



Jazirehpour e Ebrahimi (2015) desenvolveram compósitos baseados em nanobastões heteroestruturados com núcleo de magnetita porosa com revestimento de carbono (core-shell) pela combinação de um processo de revestimento de carbonização hidrotérmica (HTC) e uma redução carbotérmica controlada. Observou-se nos resultados que a heteroestrutura de nanobastões de magnetita exibiu propriedades eletromagnéticas mais aprimoradas do que os nanobastões de magnetita simples e outras estruturas semelhantes. Na Figura 27 encontra-se ilustrado os contornos 3D e 2D para perda de reflexão em termos da espessura e frequência. Observou-se a perda de reflexão (RL) da amostra P3, apresentou melhor valor em comparação à perda RL da amostra P2. De acordo com o contorno do gráfico 3D na Figura 27c, a mínima perda de reflexão na amostra P3 foi por volta de -60 dB em 8,2 GHz para o compósito com espessura de 2,6 mm.

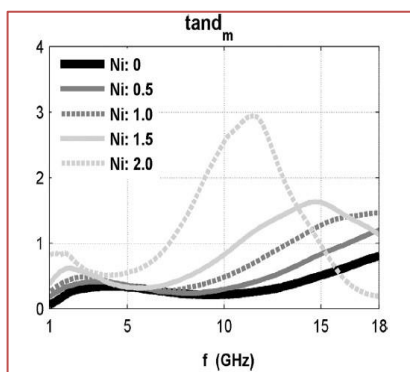
Figura 27 - Gráficos de contorno 3D e gráficos 2D para perda de reflexão em termos da espessura e frequência. (a e b) amostra P2 e (c e d) amostra P3.



Stergiou e Litsardakis (2016) analisaram o potencial das ferritas hexagonais do tipo Y, BaSrCo<sub>2x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>, como materiais para absorção de micro-ondas e substratos de antena magneto-dielétrica. Investigou-se as propriedades eletromagnéticas das amostras fabricadas até 18 GHz, a composição, microestrutura e características magnéticas estáticas. Verificou-se que a substituição de Ni produz o aumento da permeabilidade e permissividade, como consequência da anisotropia magneto-cristalina mais fraca e da polarização de orientação dielétrica aumentada. Em virtude de seus diferentes espectros da permeabilidade e permissividade, as ferritas hexagonais com a presença de Co aparecem como apropriadas para a redução de reflexão de banda estreita na faixa de 2,6-18 GHz (> 20 dB), enquanto que a atenuação da banda larga com adição de Ni, as ondas transmitidas (> 20 dB) são obtidas na banda de 7 a 18 GHz. Além disso, a persistência de alto índice de refração de até 1 GHz permite a utilização destas ferritas hexagonais em projetos de antenas UHF com dimensões menores. Entre eles, os projetos com compostos de Co<sub>2</sub>-Y estão sujeitos a maior eficiência de radiação, enquanto o Ni<sub>2</sub>-Y favorece a obtenção de maior largura de banda. Portanto, o desempenho dos materiais produzidos em aplicações de alta frequência é avaliado.

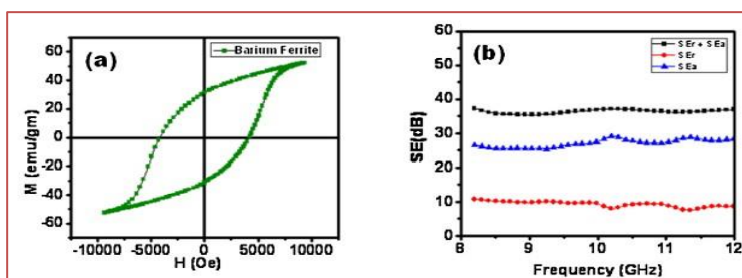
Na Figura 28 ilustra o gráfico com curvas de tangente com perda tangencial  $\delta m$  em função da frequência. Observou-se que a atenuação da potência transmitida na ferritas deriva do mecanismo de perda magnética, que é assegurado pela alta perda de tangente e aumento da espessura.

Figura 28 - Dispersão da frequência da perda tangencial  $\delta m$  das ferritas hexagonais  $Co_2-xNiX-Y$ .



Gairola et al., (2016) investigou a ferrita de bário juntamente com a grafita expandida (EG) incorporada a matriz de polianilina para que o compósito condutor resultante pudesse ser usado para blindagem eletromagnética. Observou-se que a característica de absorção de micro-ondas dos compósitos apresentou faixa de frequência de banda X (8,2– 12,4 GHz), que mostra uma eficácia de proteção de até 37,1 dB, que depende fortemente da perda dielétrica. A Figura 29 ilustra a variação da eficácia de blindagem (SE) na faixa de frequência de 8–12 GHz (banda X). Observou-se que a eficiência de blindagem foi devido à absorção (SEA) que foi 26,4 dB para o compósito. Assim, o SE total obtido para o compósito PANI/BF/EG foi de 37,1 dB. O aumento do SE do compósito foi devido à atenuação da onda EM na forma de perdas magnéticas e dielétricas.

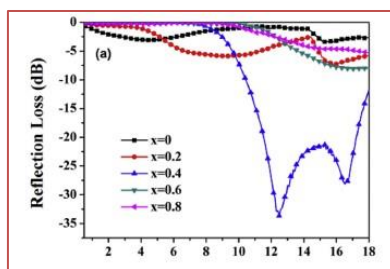
Figura 29– (a) Histerese para ferrita de bário e (b) variação de SE em função da frequência para o compósito PANI/BF/EG.



Chen et al., (2016) investigaram a ferrita do tipo hexagonal  $BaCoTiFe_{10}O_{19}$  para melhorar a resposta de impedância e alcançar melhor desempenho de absorção de micro-ondas do absorvedor eletromagnético, para isso o  $Mg^{2+}$  foi adicionado para ocupar os sítios de  $Co^{2+}$ . Observou-se nos resultados de medição magnética estática, a coercividade ( $H_c$ ) aumentou e a magnetização de saturação ( $M_s$ ) diminuiu à medida que o  $x$  aumentou na composição  $BaMg_xCo_{1-x}TiFe_{10}O_{19}$ . Conclui-se, que a permeabilidade das ferritas preparadas pode ser ajustada e a combinação adequada poderia proporcionar melhores propriedades dielétricas e magnéticas controlando o conteúdo dopado de  $Mg^{2+}$ , o que seria significativo para a aplicação de  $BaMg_xCo_{1-x}TiFe_{10}O_{19}$  no campo dos materiais absorventes de micro-ondas. A Figura 30 ilustra curvas de perda de reflexão

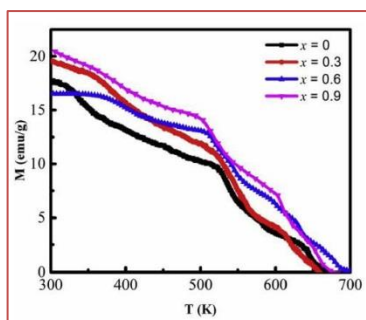
versus frequência na faixa de 0.5 e 18 GHz para os compósitos de parafina com  $BaMg_xCo_{1-x}TiFe_{10}O_{19}$  de espessura de 2.0 mm. Notou-se que o compósito  $BaMg_{0,4}Co_{0,6}TiFe_{10}O_{19}$  tinha largura de banda abaixo de 10 dB (média de 90% de absorção) variando de 10,5 a 18 GHz, o que poderia cobrir toda a banda Ku (12,4 e 18 GHz). Portanto, observou-se que as propriedades de absorção de onda aumentou para o compósito  $BaMg_{0,4}Co_{0,6}TiFe_{10}O_{19}$  que contribuiu para atender a condição de equivalência de impedância.

Figura 30 - Espectros de perda de reflexão para compósitos BaMgxCo1-xTiFe10019 medido para diferentes amostras ( $x = 0$  a 0,8) a uma espessura de 2,0 mm.



Magham et al., (2017) investigaram a hexaferritas do tipo Z de bário ( $Ba_3Co_2Cr_2xFe_{24-2x}O_{41}$  com  $x = 0, 0,3, 0,6$  e  $0,9$ ). Verificou-se que a magnetização de saturação ( $M_s$ ) diminui com o aumento do teor de Cr nas amostras, ao passo que o campo coercitivo ( $H_c$ ) e a magnetização remanescente ( $M_r$ ) aumentaram. A amostra  $Ba_3Co_2Cr_{1.2}Fe_{22.8}O_{41}$  ( $x = 0,6$ ) apresentou absorção máxima de micro-ondas de 99,8% a 5,34 GHz. Todas as amostras mostraram ampla largura de banda de absorção de 3 - 3,2 GHz, bem como perda de reflexão significativamente alta de -10 dB. Portanto, as hexaferritas do tipo Z desenvolvidas podem ser usadas para boas aplicações de proteção/absorção eletromagnética. Na Figura 31 observou-se que as amostras dopadas com íons  $Cr^{3+}$  apresentaram melhorou as propriedades magnéticas na temperatura de Curie ( $T_c$ ) de 665 K para 698,7 K e ficou claro que o efeito magnético diminui à medida que a temperatura aumenta.

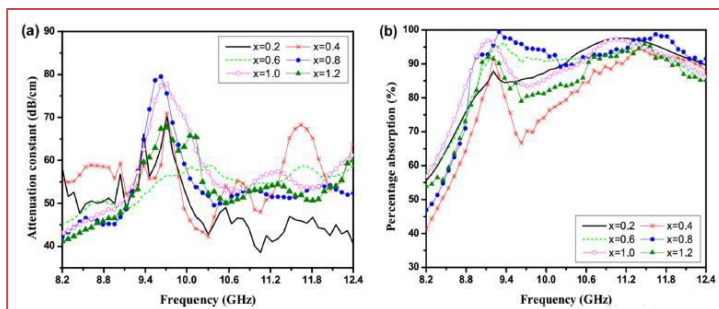
Figura 31- Curvas de magnetização da saturação da temperatura ambiente.



Chakraborty et al., (2017) investigaram nanocompósito de polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) com hexaferrita de estrôncio tipo D dopadas com cobalto ( $SrCo_xFe_{12-x}O_{19}$ ,  $x = 0,2- 1,2$ ). O desempenho de absorção dos nanocompósitos desenvolvidos é avaliado na banda-X. Observou-se que a melhor perda de reflexão é observada experimentalmente para  $x = 0,8$  com uma espessura de absorvente de 3 mm para a qual uma ampla largura de banda de -10 dB cobrindo quase toda a banda-X é obtida. Os compósitos são leves e não são afetados pela exposição à água.

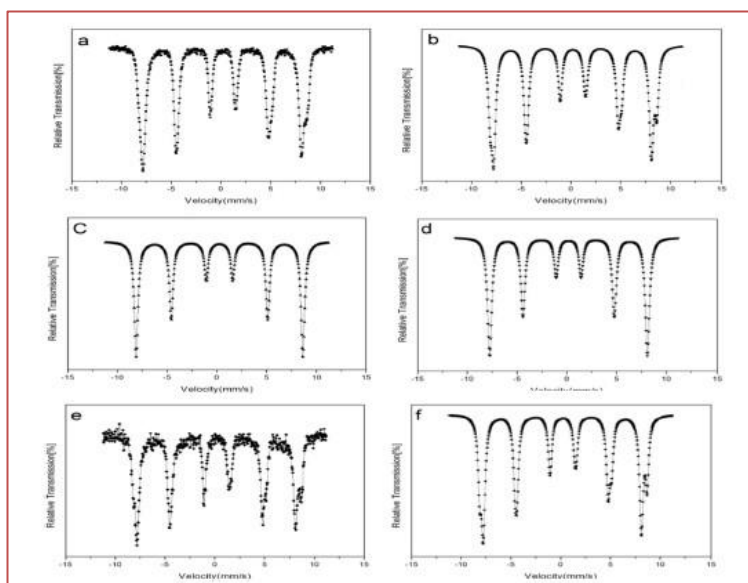
Na Figura 32 foi observado a variação da frequência. Os espectros de atenuação seguem o comportamento ressonante da permeabilidade complexa da ferrita. Observa-se que a constante de atenuação obtida para o nanocompósito  $SrCo_xFe_{12-x}O_{19}$ -PEBDL foi máxima para  $x = 0,8$ , que foi de 79,89 dB/cm a 9,5 GHz. A percentagem de absorção na Figura 32 (b).

Figura 32- a) Constante de atenuação e (b) porcentagem de absorção de nanocompósito SrCo<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>O<sub>19</sub>-PEBDL com x variando de 0,2 a 1,2.



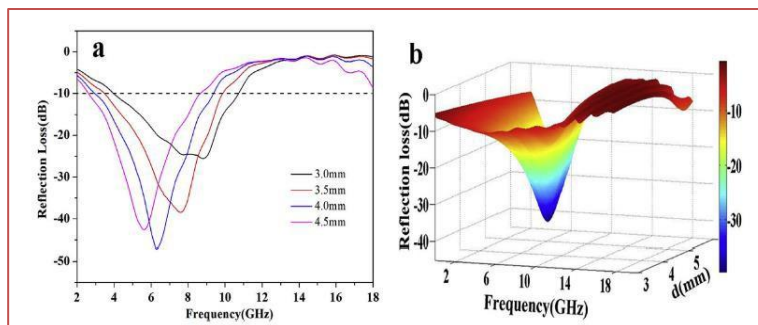
Ramezanzaeh et al., (2017) investigaram as propriedades de micro-ondas, magnéticas e estrutura de nanopartículas ferrimagnéticas da hexaferrita SrFe<sub>12-x</sub>(Mn<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>)<sub>x</sub>O<sub>19</sub>. Ao adicionar o manganês e estanho nos sítios 12k causou redução na coercividade e saturação de magnetização. Notou-se nos resultados que a adição de manganês e estanho à ferrita hexagonal aumentou a perda de largura de banda e a reflexão. Tal composição poderia ser proposta com absorvedor de ondas eletromagnéticas adequado nas frequências de micro-ondas. Na Figura 33 observa-se pelas distribuições do campo hiperfinas magnéticas mais amplas nas amostras de ferrita substituída são provadas e pode-se concluir que os cátions substituídos ocupam os sítios 12k na rede cristalina.

Figura 33- Espectros Mössbauer de Fe da nanopartícula com composição SrFe<sub>12-x</sub>Mn<sub>x</sub>/2Sn<sub>x</sub>/2O<sub>19</sub> de a: x = 0,0; b: x = 1; c: x = 1,5; d: x = 2 e: x = 2,5 e f: x = 3.



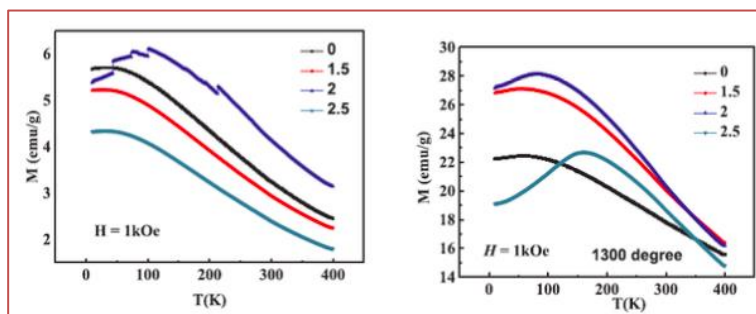
Han et al., (2018) avaliaram a estrutura, morfologia e propriedades magnéticas do compósito Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (NZFO/SFO). Observou-se que as propriedades magnéticas e o desempenho de absorção de micro-ondas foram intimamente relacionados com a relação com a massa de NZFO e fase SFO, bem como a espessura da amostra. A amostra com a razão de massa de 1:3 exibiu propriedades magnéticas superiores com magnetização remanente (Mr) de 30,5 emu.g<sup>-1</sup> e o de H<sub>c</sub> de 3300 Oe. Entretanto, quando a espessura da amostra foi de 4 mm, perda de reflexão (RL<sub>min</sub>) de 47,0 dB foi obtido a 6,2 GHz e a largura de banda (RL < -10 dB) alcançou 6,4 GHz de 2,9 GHz a 9,3 GHz, o que confirmou excelente desempenho de absorção de banda larga de compostos NZFO/SFO. A Figura 34 ilustra curvas de RL e a imagem 3D do composto NZFO/SFO com diferentes espessuras na proporção de massa de 1:3. Observa-se que quando a espessura da amostra foi de 4 mm, o composto NZFO/SFO apresentou o melhor desempenho de absorção de microondas, o valor de RL<sub>min</sub> e largura de banda (RL < -10 dB) atingiu -47,0 dB e 6,4 GHz de 2,9 a 9,3 GHz.

Figura 34 - Perdas de reflexão versus frequência para composições NZFO/SFO com diferentes espessuras na proporção de massa de 1: 3.



Ye et al., (2018) investigaram a hexaferrita do tipo X com composição de  $[Ba_2 (Zr_{0,5}Mn_{0,5})_xFe_{28-x}O_{44+0,25x}]$  em que  $x = 0, 1,5; 2$  e  $2,5$ . Notou-se que a maior magnetização remanescente foi encontrada para o material ( $x = 2$ ), independentemente das condições de sinterização. A magnetização por saturação foi encontrada diminuindo com o aumento da temperatura em todas as amostras estudadas. Coercividade ( $H_c$ ) das amostras foram diminuindo com o aumento da concentração do dopante (Mn, Zr). Observou-se que os íons Zr, Mn proporcionaram hexaferrita tipo X melhores propriedades de absorção na faixa de alta frequência (banda Ku (12-18) GHz) e como resultado, pode ser usado para blindagem EMI para aplicações de alta frequência. Figura 35 ilustra o gráfico que apresenta a dependência da magnetização da temperatura. A amostra com  $x = 2$  apresentou maior temperatura de Curie onde a magnetização se tornou zero e a amostra com  $x = 2,5$  apresentou temperatura mais baixa. Esse comportamento indica que o efeito da temperatura foi principalmente na magnetização na amostra de  $x = 2,5$ .

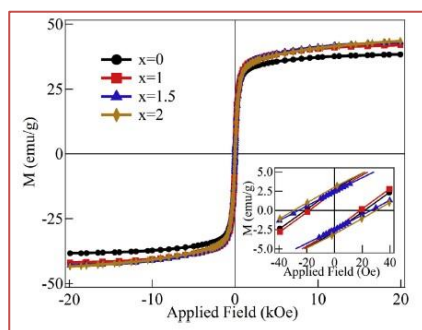
Figura 35- Dependência da magnetização da temperatura (temperatura de sinterização 1240 °C) e Dependência da magnetização da temperatura (temperatura de sinterização 1300 °C).



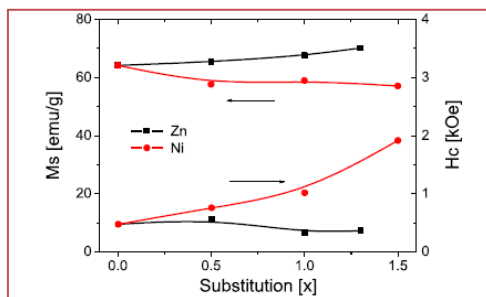
Guo et al., (2018) investigaram as propriedades estruturais e eletromagnéticas das hexaferritas do tipo Z ( $Sr_xBa_{3-x}Co_2Fe_{24}O_{41}$ ,  $x = 0; 1; 1,5; e 2$ ). Notou-se nos resultados que as hexaferritas do tipo Z de fase única foram obtidas, e todas as amostras exibiram excelentes propriedades magnéticas moles. Figura 36 ilustra a histerese magnética das amostras. As propriedades magnéticas tais como magnetização de saturação ( $M_s$ ) e coercividade ( $H_c$ ) são avaliadas a partir da histerese magnética para as amostras com variando o valor de  $x$ . O  $M_s$  aumenta de 38,1 emu/g para 43,5 emu/g com o aumento de  $x$ , e o  $M_s$  máximo de 43,5 emu/g foi alcançado para  $x = 2$ . O  $H_c$  é de cerca de 20 Oe para todas as amostras, implicando que todas as amostras têm excelentes propriedades magnéticas moles. A diferença observada de  $M_s$  para as quatro amostras com diferentes  $x$  pode ser atribuída a diferentes distribuições de íons magnéticos.



Figura 36 - Curvas de histerese magnética das amostras.

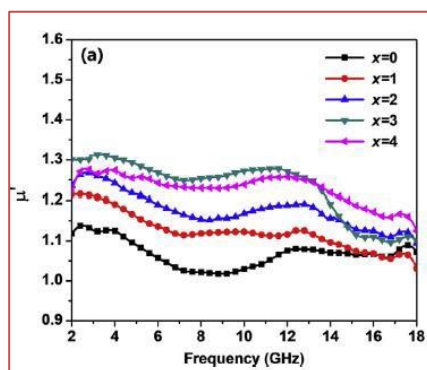


Cho e Kim (2019), investigaram as propriedades magnéticas (estáticas, de alta frequência) e de absorção de micro-ondas da hexaferrita  $\text{BaCo}_2\text{-xM}_x\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  dopadas com Zn e Ni com  $x = 0,0$  a  $1,5$  para aplicação em drones comerciais e LANs sem fio para serem operados na frequência de  $5,8$  GHz. Notou-se por meio dos resultados que as amostras que foram dopadas com Zn resultaram em propriedades superiores de absorção de micro-ondas nas frequências da banda C. Para a amostra com substituição de Zn com  $x = 1,0$ , uma perda de reflexão de  $-35$  dB foi obtida em  $5,8$  GHz com uma espessura correspondente de  $4$  mm. Figura 37 apresenta os resultados da medição de VSM da magnetização de saturação ( $M_s$ ) e força coercitiva ( $H_c$ ) das amostras compostas da hexaferrita ( $\text{BaCo}_2\text{-XMeXFe}_{16}\text{O}_{27}$ ) do tipo W com substituição de Me (Zn, Ni). Com a substituição dos íons  $\text{Zn}^{+2}$  nos sítios de  $\text{Co}^{+2}$ , o valor  $M_s$  aumentou, e o valor de  $H_c$  diminuiu ligeiramente ( $M_s = 70,2$  emu/g e  $H_c = 0,4$  KOe em  $x = 1,3$ ). Esse comportamento está relacionado à distribuição de íons Co e Zn em sete locais intersticiais da ferrita de BaW. Quando os íons de  $\text{Ni}^{+2}$  foram substituídos, no entanto, o  $H_c$  aumentou acentuadamente e o  $M_s$  diminuiu. Estes resultados são atribuídos ao aumento no campo de anisotropia cristalina devido à mudança do eixo fácil de magnetização do plano basal para o eixo c.

Figura 37– Variação da magnetização de saturação ( $M_s$ ) e força coerciva ( $H_c$ ) com a taxa de substituição  $x$  em amostras de compósitos da hexaferrita de bário tipo W ( $\text{BaCo}_2\text{-XMeXFe}_{16}\text{O}_{27}$ , Me = Zn, Ni).

Liu et al., (2019) investigaram as propriedades eletromagnéticas de micro-ondas da ferrita quaternária  $\text{Ba}_{12}\text{Fe}_{28}\text{Ti}_{15}\text{O}_{84}$  substituída por La. Notou-se que a introdução de La em  $\text{Ba}_{12}\text{-xLa}_x\text{Fe}_{28}\text{Ti}_{15}\text{O}_{84}$  teve influência no comportamento condutivo, nas propriedades dielétricas, magnéticas e eletromagnéticas de micro-ondas. O aumento significativo da perda de reflexão (RL) foi observado para a amostra  $\text{Ba}_{12}\text{-xLa}_x\text{Fe}_{28}\text{Ti}_{15}\text{O}_{84}$  ( $x = 3$ ), resultando na largura da banda de absorção ampliada ( $\text{RL} < -10$  dB) cobrindo quase banda X. Figura 38 ilustra curvas da frequência em função da parte real (permeabilidade)  $\mu'$  da  $\text{Ba}_{12}\text{-xLa}_x\text{Fe}_{28}\text{Ti}_{15}\text{O}_{84}$  ( $x = 0$  a  $4$ ). Notou-se que a permeabilidade ( $\mu'$ ) aumentou à medida que a concentração da dopagem  $x$  aumentou de  $0$  para  $3$  e, em seguida, apresenta uma ligeira diminuição para a amostra  $x = 4$  na faixa de frequência de  $2$  e  $13$  GHz. No entanto, o aumento da permeabilidade  $\mu'$  de amostras dopadas com La depende do aumento da magnetização de saturação e da redução do campo coercitivo.

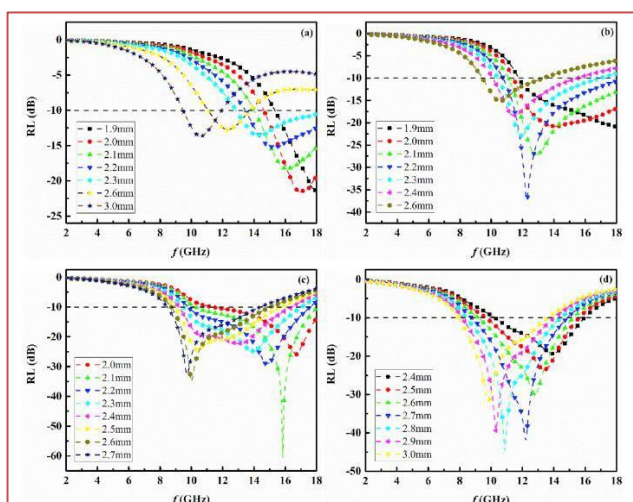
Figura 38- A parte real  $\mu'$ .



Shi et al., (2019) investigaram a capacidade de absorção de micro-ondas da hexaferrita  $BaFe_{12-2x}Ni_xZr_xO_{19}$  (BNZFO- $x$ ,  $x=0-0.8$ ) dopadas com  $Ni^{2+}$  e  $Zr^{4+}$ , pois os íons auxilia a produzir picos de ressonância dupla. Os resultados mostram que a perda de reflexão e a largura da banda podem ser modificadas ajustando o conteúdo de  $Ni^{2+}$  -  $Zr^{4+}$ . A perda máxima de reflexão atinge

-60,6 dB e a largura de banda correspondente foi -10 dB é 7,68 GHz para cerâmica BNZFO-0,6 com apenas 2,1 mm de espessura. Assim, a dopagem dos pares de íons  $Ni^{2+}$ -  $Zr^{4+}$  foi benéfica para melhorar as propriedades de absorção do material, e a propriedade superior de absorção de micro-ondas pode se originar pela dupla ressonância natural interna em microescala. As excelentes propriedades de absorção de micro-ondas sugerem que o BNZFO- $x$  é um candidato promissor aplicado no projeto de dispositivos de blindagem eletromagnética. Figura 39 ilustra o gráfico de perda de reflexão (RL) e largura da banda efetiva são dois fatores importantes que determinam a capacidade de absorção de micro-ondas dos materiais. Observou-se que as amostras em todos os componentes executam uma ampla largura de banda. Verificou-se que a largura da banda do BNZFO-0.6 foi a mais larga entre todos os componentes e o máximo RL (-60.6 dB) foi obtido no mesmo componente.

Figura 39 - Curvas RL das cerâmicas BNZFO- $x$  na faixa de frequência de 2 a 18 GHz:  $x = 0,2$  (a),  $x = 0,4$  (b),  $x = 0,6$  (c) e  $x = 0,8$  (d).



#### 4 CONCLUSÃO

Diante desta pesquisa bibliográfica conclui-se que os MAREs são de grande importância comercial em decorrência do interesse científico e tecnológico devido às diversas aplicações e benefícios que eles podem trazer ao setor militar como um todo, como também ao setor civil nas áreas de telecomunicações, médicas, eletroeletrônicas e aviação em blindagem eletromagnética e controle de radiação espúria. Dentro da classe dos materiais absorvedores, as cerâmicas magnéticas (ferritas) são as mais dominantes nos artigos do

Science Direct nos últimos seis anos sendo o tipo espinélio e hexagonal as mais utilizadas. Dentre os artigos mais relevantes observados e comentados, obteve resultados variados em relação à absorção da radiação, sendo que estes resultados apresentaram uma porcentagem de absorção de pico entre 99 à 99,99% da radiação eletromagnética em decorrência da melhoria nas propriedades eletromagnéticas dos materiais absorvedores, o que os habilitam para o uso de MARE em diversas aplicações distintas.

## REFERÊNCIAS

- [1] MIGLIANO A. C. C.; DE FREITAS, R. C. A. Características de absorção da radiação eletromagnética em revestimentos planos à base de Ferritas de Mg-Mn. Instituto de Estudos Avançados IEAv/CTA e Instituto de Aeronáutica e Espaço – IEA/CTA – São José dos Campos, São Paulo – SP. 2002.
- [2] AFSAR, M. N.; BIRCH, J. R.; CLARKE, R. N.; CHANTRY, G. W. The measurement of the properties of materials. *Proceedings of the IEEE*, v. 74(1), p. 183-199, 1986.
- [3] AIYAR, R. P. R. C. Microwave absorbers based on hexaferrites. *Microwave and Optics Technology Letters*. v. 23, n. 5, p. 321-323, 1999.
- [4] ALBANESE, G.; CARBUCICCHIO, M.; PARETI, L.; RINALDI, S.; LICCHINI, E.; SLOKAR, G. Magnetic and Mossbauer study of Al, Ga, In and Sc-substituted Zn<sub>2</sub>-W hexagonal ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*. v. 15-18, part 3, p. 1453-1454, 1980.
- [5] ALONSO, M.; FINN, E. J. Física um curso universitário, v. 01, ed. Edgard Blücher Ltda. São Paulo. 1972.
- [6] BALAGEAS, D.; LEVESQUE, P. E. EMIR: A Photothermal Tool for Electromagnetic Phenomena Characterization. *Revue générale de Thermique*, v. 37, p. 725-739. 1998.
- [7] BAYAT, M.; YANG, H.; KO, F. K.; MICHELSON, D.; MEI, A. Electromagnetic interference shielding effectiveness of hybrid multifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon nanofiber composite. *Polymer*, v. 55, p. 936-943, 2014.
- [8] BUCHANAN, R. C. Ceramic Materials for Electronics: processing, properties and applications. 2ed. rev. expand. United States of American: Marcel Dekker INC., 532 p. 1991.
- [9] BUENO, A. C. Síntese e Caracterização da ferrita de NiZn dopada com íons metálicos para aplicações em absorvedores de radiação eletromagnéticas. 2003. 164f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2003.
- [10] BRUGESS, L.R.; BERLEKAMP, J. Understanging Radar Cross Section Measurements, MSN & CT – Microwaves Systems News & Communications Technology, outubro, pp. 54-61, 1988.
- [11] CABOT Co. Technical Report S-39: Conductive Carbon Black in Plastics. USA, 1998. CABRAL, A. J. O. Síntese de hexaferrita de bário dopada com cobalto-titânio por moagem quimicamente assistida seguida de calcinação. 2005. 163 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Coordenação dos programas de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2005.
- [12] CABRAL, A. J. O.; OGASAWARA, T. e TAVARES, L. M. Preparação de Óxido de Ferro Micrométrico para Aplicação em Cerâmicas Magnéticas por Moagem de Alta Energia. Anais 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba. 2004.
- [13] CALLISTER, W. D., 2002. Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução. 5a. edição. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2002, 589p.
- [14] CHAKRABORTY, S.; BHATTACHARYYA, N. S.; BHATTACHARYYA, S. Effect of Co substitution on absorption properties of SrCo<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>O<sub>19</sub> hexagonal ferrites based nanocomposites in X-band. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 443, p. 244-251, 2017.
- [15] CHEN, J.; MENG, P.; WANG, M.; ZHOU, G.; WANG, X.; XU, G. Electromagnetic and microwave absorption properties of BaMg<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>TiFe<sub>10</sub>O<sub>19</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 679, p. 335-340, 2016.
- [16] CHO, S. B.; KANG, D. H.; OH, J. H. Relationship between magnetics properties and microwave absorbing characteristics of NiZnCo ferrites composites. *Journal of Materials Science*. v. 31, p. 4719-4722. 1996.
- [17] CHO, H. S.; KIM, S. S. The effect of Zn and Ni substitution on magnetic and microwave absorbing properties of Co<sub>2</sub>W hexagonal ferrites. *Ceramics International*, v. 45, n. 7, p. 9406-9409, 2019.
- [18] COHN, Z.; DALY, J.; PARKER, C. Advanced Ferrite Materials for Anechoic Chambers. *Ceramic Transactions*, v. 47, p. 269-284, 1995.
- [19] COSTA, A. C. F.; FREITAS, N. L.; VIANA, K. M. S.; DANTAS, J. Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, uma abordagem Multidisciplinar: Cerâmicas Magnéticas e suas Aplicações em Processo Químicos com Ênfase no Biodiesel. No Prelo.

- [20] DIAS, J. C. Absorvedores de Radiação Eletromagnética Aplicados no Setor Aeronáutico. Ph.D. Tese, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2000.
- [21] DIAS, J. C. Obtenção de Revestimentos Absorvedores de Radiação Eletromagnética (2-18 GHz) Aplicados no Setor Aeronáutico. Ph.D. Tese, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2000.
- [22] DIAS, J. C.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M.; SILVA, F. S.; MIGLIANO, A. C. C. São José dos Campos. CTA - Centro Técnico Aeroespacial. São José dos Campos. Processo para obtenção de revestimentos absorvedores de microondas (2-20 GHz) à base de poliuretanos e resinas epóxi aditados com partículas de carbono e ferritas. INPI 9805581, Depósito: dezembro, 1998.
- [23] FAEZ, R.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M.; DE PAOLI, M. A. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.10, p. 134, 2000.
- [24] FARIA, R. G. Síntese Hidrotérmica de Nanopartículas de Ferrita de Bário, Dissertação, Universidade de Brasília, Brasília. 2014.
- [25] FOLGUERAS, L. C. Obtenção e Caracterização de Materiais Absorvedores de Microondas Flexíveis Impregnados com Polianilina, Ph.D. Tese, Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos. 2005.
- [26] GAIROLA, P.; GAIROLA, S. P.; KUMAR, V.; SINGH, K.; DHAWAN, S. K. Barium ferrite and graphite integrated with polyaniline as effective shield against electromagnetic interference. *Synthetic Metals*, v. 221, p. 326-331, 2016.
- [27] GAMA, A. M.; MOURA, A.; REZENDE, M. C. Desenvolvimento de materiais absorvedores de radiação eletromagnética à base de ferro carbonila e silicone. In: VIII Simpósio de Guerra Eletrônica, São José dos Campos. 2006.
- [28] GEAR, J. T. Microwave absorbers manage military electronics RF interference. *RF Design*. 2004.
- [29] GOLDMAN, A. *Modern Ferrite Technology*. 2 ed. United States of American: Springer, 438 p. 2006.
- [30] GONZALEZ, F. T.; MIRÓ, A. B.; DE JESÚS, F. S.; ESCOBEDO, C. C.; AMMAR, S. Mechanism and microstructural evolution of polyol mediated synthesis of nanostructured M-type SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 407, p. 188-194, 2016.
- [31] GUO, D.; KONG, W.; FENG, J.; LI, X.; FAN, X. Microwave absorption properties of Sr<sub>x</sub>Ba<sub>3-x</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> hexaferrites in the range of 0,1–18 GHz. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 751, p. 80-85, 2018.
- [32] GUREVICH, A. G.; MELKOV G. A. *Ferromagnetic materials and theory of ferromagnetism*. Moscow: Moscow, 1985.
- [33] GUREVICH, A. G.; MELKOV G. A. *Magnetization, oscillations and waves*. Moscow: Moscow, 1996.
- [34] HAN, Q.; MENG, X.; LU, C. Exchange-coupled Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>20</sub>/SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> composites with enhanced microwave absorption performance. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 768, p. 742- 749, 2018.
- [35] HAIJUN, Z.; XI, Y.; LIANGYING, Z. The preparation and microwave properties of Ba<sub>2</sub>Zn<sub>x</sub>Co<sub>2-x</sub>Fe<sub>28</sub>O<sub>46</sub> hexaferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 241, n. 2-3, p. 441-446, 2002.
- [36] HALLIDAY, D.; RESNICK, R. *Física*, v. 4, Eletricidade e Magnetismo, Trad. de Antonio Máximo R. Luz, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1984.
- [37] HALLYNCK, S. *Elaboration et Caractérisations de Composites Chargés en Ferrite Spinel à Morphologie Contrôlée Pour Utilisations Micro-Ondes*, Ph.D. Tese, Doutor de L'Université Strasbourg I – Louis Pasteur Spécialité, Physique-Chimie des Matériaux, France. 2005.
- [38] INTERNATIONAL ENCYCLOPAEDIA OF COMPOSITES, v. 6, VHC Publishers, New York, 1991.
- [39] JAZIREHPOUR, M.; EBRAHIMI S. A. S. Carbothermally synthesized core-shell carbon- magnetite porous nanorods for high-performance electromagnetic wave absorption and the effect of the heterointerface. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 639, p. 280-288, 2015.
- [40] JESUS, C. B. R. Efeito da Desordem Catiônica nas Propriedades Magnéticas da Ferrita de Zinco. 2012. 70f. Dissertação (Mestrado em Física) – Núcleo de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. 2012.
- [41] JOHNSON, R. N. *Radar Absorbing Material: A Passive Role in an Active Scenario*. The international Countermeasure Handbook. Palo Alto, 11. ed. 1992.
- [42] KNOBEL, M.; NUNES, W. C.; SOCOLOVSKY, L. M.; BIASI, E. D.; VARGAS, J. M.;
- [43] DENARDIN, J. C. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, p. 2836- 2857, 2008.

- [44] KNOTT, E. F.; SHAEFFER, J. F.; TULEY, M. T. Radar cross section, its prediction, measurement and reduction. Artech House, Inc., 1985, p. 297. 1985.
- [45] KOOLS, F. Hard Ferrites. In: Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials. Ed. R. J. Brook. Pergamon Press, Oxford, p. 200-206, 1991.
- [46] LAX, B.; BUTTON, K.J. Microwave Ferrite and Ferrimagnetics. New York, McGraw-Hill Book Company, pp. 47, 92-95, 114-124. 1962.
- [47] LECHEVALLIER L.; LE BRETON, J. M.; WANG, J. F.; HARRIS, I. R. Structural analysis of
- [48] hydrothermally synthesized  $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12}O_{19}$  hexagonal ferrites. Journal of Magnetic and Magnetic Material. v. 269, p. 192-196, 2004.
- [49] LECHEVALLIER, L.; LE BRETON, J. M. Substitution effects in M-type hexaferrite powders investigated by Mossbauer spectrometry. Journal of Magnetic and Magnetic Material. v. 290- 291, p. 1237-1239, 2005.
- [50] LEE, S. M. International Encyclopedia of Composites, VCH Publishers, v. 5. 1991.
- [51] LI, Z. W.; ONG, C. K.; WEI, F. L.; ZHOU, X. Z.; ZHAO, J. H.; MORRISH, A. H. Site preference and magnetic properties for a perpendicular recording material:  $BaFe_{12-x}Zn_x/2Zr_x/2O_{19}$  nanoparticles. Physical Review. B 62, p. 6530-6537, 2000.
- [52] LIU, C. C.; WALTERS, A. B.; VANNICE, M. A. Measurement of electrical properties of a carbon black. Carbon. v. 33, n. 12, p.1699-1708, 1995.
- [53] LIU, C.; XU, Q.; TANG, Y.; WANG, Z.; MA, R.; MA, N.; DU, P. Zr 4+ doping-controlled permittivity and permeability of  $BaFe_{12-x}Zr_x O_{19}$  and the extraordinary EM absorption power in the millimeter wavelength frequency range. Journal of Materials Chemistry C, v. 4, n. 40, p. 9532-9543, 2016.
- [54] LIU, P.; HUANG, Y.; ZHANG, X. Superparamagnetic  $NiFe_2O_4$  particles on poly (3,4- ethylenedioxythiophene)-graphene: Synthesis, characterization and their excellent microwave absorption properties. Composites Science and Technology, v. 95, p. 107-113, 2014.
- [55] LIU, S.; WEI, K.; CHENG, Y.; YAN, S.; HE, L.; DENG, L. Structural, magnetic and microwave electromagnetic properties in La-substituted quaternary ferrite. Journal of Alloys and Compounds, v. 791, p. 469 e 476, 2019.
- [56] MAGHAM, S. B. S.; SHARMA, M.; SHANNIGRAHI, S. R.; TAN, H. R.; SHARMA, V.; MENG,
- [57] Y. S. REPAKA, D. V. M. Development of Z-type hexaferrites for high frequency EMI shielding applications. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 441, p. 303-309, 2017.
- [58] MARINHO, C. S. Caracterização de materiais absorvedores de ondas eletromagnéticas – MARE. Tutorial dos principais conceitos de propagação eletromagnética e dos materiais MARE – Unidade Acadêmica de Engenharia Elétrica – UFCG, Campina Grande. 2010.
- [59] MENG, H.; ZHAO, X.; WANG, X.; JIA, Y.; GONG, C.; ZHANG, J.; ZHANG, Z. Synthesis of
- [60] Ni/ITO nanocomposite with excellent electromagnetic absorption via in situ reducing reaction. Materials Letters, v. 124, p. 165-168, 2014.
- [61] MESHAM, M. R.; AGRAWAL, N. K.; SINHA, B.; MISRA, P.S. Characterization of (Co-Mn-Ti) Substituted M Type Barium Hexagonal Ferrite Based Microwave Absorber at X Band. Antennas, Propagation and EM Theory, v. 28, p. 746 - 749. 2003.
- [62] MIACCI, M. A. S. Sistemas de controle, aquisição e análise, para condição de campo distante para utilização em campo de antenas em câmara anecóica. São José dos Campos: UNIVAP, 1999. (Trabalho de Graduação).
- [63] MIKHAILOVSKY, L. K. INTERNATIONAL CONFERENCE ON CURRENTLESS SPIN-
- [64] ELECTRONICS, 6, 1997, Firsanovka. Hexaferrites for radioabsorbing materials. Rússia: Moscow Power Engineering Institute, 1997. 3 p.
- [65] MIKHAILOVSKY, L. K., 1999. Radioabsorbing currentless (spin) media, materials and coatings. International conference on spin-electronics and gyrovector electrodynamics, 8, Firsanovka. Moscow Power Engineering Institute, 7p. Moscow. 1999.
- [66] NAITO, Y., 1997. Ferrite Eletromagnetic Wave Absorbers. Journal de physique IV, Colloque C1, Supplément au Journal de Physique III, C1-405 – C1-408, 1997.
- [67] NAVROTSKY, A.; KLEPA, O. J. Thermodynamics of Formation of Simple Spineles. Journal Inorganic and Nuclear Chemistry, v. 30, p. 479, 1968.
- [68] NEDLOV, I., MILENOVA, L., DISHIVSKY, N. Microwave Polymer-Ferroxide Film Absorbers.
- [69] IEEE Transactions on Magnetics, v. 30, n. 6, p. 4545-4547. 1994.

- [70] NICHOLSON A. M, ROSS G. IEEE Trans Instrum Measure. v. 19, p. 377, 1970.
- [71] NOHARA, E. L. Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (8-12 GHz) Obtidos pela Combinação de Compósitos Avançados Dielétricos e Revestimentos Magnéticos, Ph.D. Thesis, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2003.
- [72] O'HANDLEY, R. C. Modern Magnetic Materials-Principles and Applications. Ed. A Wiley- Interscience Publication, John Wiley & Sons, INC., New York, p. 129-130, 1942.
- [73] ORLOV, A.; DEGUELDRE, C.; WIESE, H.; LEDERGERBER, G.; VALIZADEH, S. Corrosion Product Deposits on Boiling-water Reactor Cladding: Experimental and Theoretical Investigation of Magnetic Properties. Journal of Nuclear Materials, 416, p. 117-124, 2011.
- [74] OZAH, S.; BHATTACHARYYA, N. S. Nanosized barium hexaferrite in novolac phenolic resin as microwave absorber for X-band application. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 342, p. 92-99, 2013.
- [75] PAULO, E. G. Síntese e caracterização de ferrita de níquel e zinco nanocristalina por combustão, para aplicação em compósito elastomérico absorvedor de micro-ondas. Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2006.
- [76] PEREIRA, J. J. Caracterização Eletromagnética de Materiais Absorvedores de Microondas Via Medidas de Permissividade e Permeabilidade Complexas na Banda X. Universidade de Taubaté, Taubaté. 2007.
- [77] PINHO, M.S.; LIMA, R.C.; SOARES, B.G.; NUNES, R. C. R. Avaliação do Desempenho de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética por Guia de Ondas. Polímeros, v. 9, n. 4, p. 23-26. 1999.
- [78] QING, X.; YUE, X.; WANG, B.; LU, Y. Facile synthesis of size-tunable, multilevel nanoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres for application in electromagnetic wave absorption. Journal of Alloys and Compounds, v. 595, p. 131-137, 2014.
- [79] RAMEZANZAEH, G.; GHASEMI, A.; MOZAFFARINIA, R.; ALIZADEH, A. Electromagnetic wave reflection loss and magnetic properties of M-type SrFe<sub>12-x</sub>(Mn<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>)<sub>x</sub>O<sub>19</sub> hexagonal ferrite nanoparticles in the Ku microwave band. Ceramics International, v. 43, p. 10231-10238, 2017.
- [80] REZENDE, M. C.; NOHARA, E. L.; MARTIN, I. M.; MIACCI, M. A. S. Medidas de Refletividade de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética Usando as Técnicas RCS e NRL. Revista de Física Aplicada e Instrumentação, v. 16, nº 1, 2003.
- [81] REZENDE, M. C.; SILVA, F. S. e MARTIN, I. M. Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética. Spectrum, v. 2, p. 17-20, 2000.
- [82] RIBEIRO, U.L. 2006. Síntese e Caracterização de Nanoferritas a Base de Níquel-Zinco e Níquel-Cobre-Zinco. 2006. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2006.
- [83] SANTANA, A. Polímeros Condutores: Estudo e utilização de Polímeros condutores. Rio de Janeiro: Uezu. 2012.
- [84] SHI, K.; LI, J.; HE, S.; BAI, H.; HONG, Y.; WU, Y.; ZHOU, Z. A superior microwave absorption material: Ni<sup>2+</sup>-Zr<sup>4+</sup>-Co-Doped barium ferrite ceramics with large reflection loss and broad bandwidth. Current Applied Physics, v. 9, p. 842-848, 2019.
- [85] SILVA, F. S. Obtenção de estruturas híbridas absorvedoras de radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas aplicadas no setor aeronáutico. 2000. 110f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Curso de Engenharia de Infra-estrutura Aeronáutica, Área Transporte Aéreo e Aeroportos - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2000.
- [86] SILVA, V. A.; PEREIRA, J. J.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Comportamento eletromagnético de materiais absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferrita de Ca modificada com íons CoTi e dopada com La. Journal of Aerospace Technology and Management, v.1, n. 2, p. 255- 263, 2009.
- [87] SILVA, F. S. Propriedades eletromagnéticas de absorvedoras de micro-ondas baseados em Hexaferritas CaNiTi e em Nanoferritas de NiZn, NiCuZn e BaNiTi, 2008. 207f. Tese (Mestrado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2008.
- [88] SIMÕES, R. Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética na faixa de 8 à 12 GHz. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Tecnologia de Materiais e Processos de
- [89] Fabricação - Universidade de Taubaté, Taubaté. 2005.
- [90] SMITH, J.; WIJN, H. P. J. Ferrites, New York: John Wiley & Sons, 369 p. 1959. SOOHOO, R. F. Theory and application of Ferrites. 1.ed.: Prentice-Hall, 280 p., 1960.
- [91] STERGIOU, C. A.; LITSARDAKIS, G. Y-type hexagonal ferrites for microwave absorber and antenna applications. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 405, p. 54-61, 2016.

- [92] TONG, L.; PU, Z.; HUANG, X.; LIU, X. X. Ku-band microwave-absorption properties of polyaryleneether nitriles terminated with phthalonitrile/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid submicron spheres. *Materials Science and Engineering B*, v. 184, p. 98-104, 2014.
- [93] TURILLI, G.; LICCI, F.; RINALDI, S. Mn<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> substituted barium ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*. v. 59, p. 127-131, 1986.
- [94] UFIMTSEV, P. Y. Comments on Diffraction Principles and Limitations of RCS Reduction Techniques. *Proceedings of the IEEE*, v. 84, n. 13, p. 1828-1851, 1996.
- [95] VALENZUELA, R. *Magnetic Ceramic*. 1 ed. Great Britain: Cambridge University Press, 312 p. 1994.
- [96] VERWEY, E. J. W.; HELMANN, E. L. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. Cation arrangement in spinels, *Journal of Chemical Physics*, v. 15 (4), p. 174- 187, 1947.
- [97] VON AULOCK, W.H. *Handbook of Microwave Ferrite Materials*, Academic Pres, New York, p. 1-3, 15, 351, 452, 471. 1965.
- [98] WANG, J. F.; PONTON, C. B.; HARRIS, I. R. A study of the magnetic properties of hydrothermally synthesized Sr hexaferrite with Sm substitution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 234, n. 2, p. 233-240, 2001.
- [99] XU, F.; MA, L.; GAN, M.; TANG, J.; LI, Z.; ZHENG, J.; ZHANG, J.; XIE, S.; YIN, H.; SHEN,
- [100] X.; HU, J.; ZHANG. Preparation and characterization of chiral polyaniline/barium hexaferrite composite with enhanced microwave absorbing properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 593, p. 24-29, 2014
- [101] YALÇIN, O.; BAYRAKDAR, H.; OZUM, S. Spin-flop transition, magnetic and microwave absorption properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel type ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 343, p. 157-162, 2013.
- [102] YE, H. K.; SHANNIGRAHI, S. R.; SOH, C. B.; YANG, S. L. W.; LI, L. S.; REPKA, D. V. M.;
- [103] KUMAR, P. Development of (Zr, Mn) doped X-type hexaferrites for high frequency EMI shielding applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 465, 716-726, 2018.
- [104] ZMUROV, A. V. *Redução da Seção Reta Radar de Aeronaves. Fábrica de aeronaves MIG (Mikoyan & Gurevich)*. Moscou. Estágio Técnico de Evandro Luís Nohara, março de 2002.

# Capítulo 9

## *Análise das propriedades de compósitos de polipropileno com wollastonita em comparação ao talco*

*Leandro José dos Santos*

*Newton Haruo Saito*

*Edilene de Cássia Dutra Nunes*

**Resumo:** Este trabalho analisou o comportamento da adição da wollastonita em PP comparado ao talco, uma das cargas minerais mais utilizadas atualmente, em polímeros. Os teores de ambas as cargas foram 0, 10, 20 e 30% em polipropileno. As formulações foram produzidas em extrusora dupla rosca corrotante com diâmetro de 25mm, com relação L/D de 30. O objetivo foi analisar as propriedades mecânicas de tração, dureza, impacto Izod e MEV para avaliar as propriedades morfológicas dos compósitos. As formulações com wollastonita mostraram-se mais dúcteis do que as formulações com talco, que se mostraram mais tenazes. Sob tração, as formulações contendo talco demonstraram-se superiores às com wollastonita. As micrografias confirmaram que houve adesão entre as partículas de wollastonita e de talco com a matriz polimérica, o que possibilitou a transferência de energia da matriz para as cargas, aumentando as propriedades de impacto. Desse modo, é possível afirmar que é viável a utilização de aditivos minerais como wollastonita e talco como reforços em compósitos poliméricos.



## 1 INTRODUÇÃO

O polipropileno é o polímero commodity mais consumido no Brasil e no mundo, sendo responsável por cerca de 20% de transformados plásticos nos últimos anos. Esta utilização, é promovida principalmente pela versatilidade e a resistência do polipropileno que derivam de uma matriz de elevada cristalinidade e de cristais interligados que permitem a formação de artigos rígidos e altamente resistentes mecanicamente. Algumas de suas propriedades são derivadas de sua taticidade, pois é um polímero altamente isotático, ou seja, com alta regularidade estrutural, o que promove uma forma cristalina que se assemelha a uma hélice com três unidades monoméricas por célula unitária. Outras utilizações são devido às suas excelentes propriedades, como a resistência elétrica e mecânica a altas temperaturas, excelente resistência à fadiga por flexão, fácil coloração e moldagem, além de baixa absorção de umidade (NUNES; SANTOS, 2015; THAKUR; VENNERBERG; KESSLER, 2014; HEGGS, 2012).

A constante busca por novos produtos tem intensificado as pesquisas de materiais com aditivos minerais que se iniciou nos anos de 1960 devido à crise do petróleo, em que os materiais poliméricos atingiram preços exorbitantes; para reduzir custos, os fabricantes de peças adotaram o uso de cargas minerais de baixo custo como aditivo em plásticos e borrachas com fins não reforçantes (NUNES; SANTOS, 2015).

Atualmente, a procura de substituição de metal por polímeros na indústria automotiva começou a tomar novas direções. Uma tendência forte no momento é a substituição de um polímero por outros polímeros. Um destes casos é o polipropileno carregado com talco (mineral mais utilizado em formulações de polipropileno), por exemplo, está substituindo blendas PC/ABS no seguimento automotivo. A conquista foi possível devido ao aprimoramento das propriedades do composto, antes usado nessa mesma aplicação, mas apenas em carros populares (NUNES; SANTOS, 2015). Outro exemplo é um composto de PP que usa menor teor de carga, também talco, utilizado para carenagens de um caminhão a fim de deixar a peça mais leve, mantendo as mesmas características de contração e resistência ao impacto. Esse atributo, inclusive, vai ao encontro do viés de redução de peso sem a perda de desempenho e consequente menor consumo de combustível na indústria de veículos automotores (BRYDSON, 1999; MORGUETO et al., 2018).

Em busca de outros materiais que possam ser adicionados ao PP como cargas e que tenham comportamento similar ou superior ao do talco, o uso de compósitos particulados como o de PP com CaCO<sub>3</sub>, wollastonita, mica e outras cargas tem sido amplamente estudado (MORGUETO et al., 2018).

A adição de carga à matriz polimérica pode provocar uma alteração na cristalinidade e na capacidade de compactação e ordenamento das cadeias poliméricas o que não ocorre nas cadeias do polímero puro (LIANG; LI; RUAN, 2015; MORGUETO et al., 2018). Algumas cargas podem atuar como agentes nucleantes que favorecem a nucleação heterogênea do polímero por meio da redução da energia crítica para a nucleação estável, sendo que se acredita que uma maior e melhor molhabilidade das partícula de mineral pelo polímero pode favorecer a nucleação (LIANG; LI; RUAN, 2015; MORGUETO et al., 2018). No entanto, algumas partículas podem causar crescimento epitaxial do esferulito a partir da carga, ou seja, promover a transcristalinidade (SHUYA et al., 2018). A transcristalinidade é iniciada por cisalhamento ou outras propriedades superficiais. A porção transcristalina do PP difere em algumas propriedades da forma esferulítica de cristalização, sendo que esta possui alta rigidez e baixa deformabilidade, o que favorece a iniciação e propagação de trincas. Partículas de forma anisotrópica, podem aumentar significativamente a fase transcristalina e, com isso, mudar drasticamente as propriedades do compósito, reduzindo as propriedades mecânicas (SHUYA et al., 2018).

O talco é um filossilicato de magnésio hidratado (argilomineral) monoclinico do tipo 2:1, que tem em sua composição química óxido de magnésio, dióxido de silício e água (3MgO<sub>4</sub>.SiO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) (WYPYCH, 2016; CIULLO, 1996; LARENTZOS; GREATHOUSE; CYGAN, 2007). É um dos minerais mais utilizados como carga de reforço em PP, pois proporciona boa rigidez, boas propriedades superficiais (melhorando adesão de tintas e adesivos) e propriedades de distorção de calor (HDT) aprimoradas e reduz a contração na moldagem e baixa o custo composto. As aplicações atuais para PP reforçadas com talco incluem peças de diversas partes de lavadora e lava louças, painéis de eletrodomésticos e principalmente peças da área automotiva (ROBERTS, 1999).

A wollastonita é um metassilicato de cálcio com composição teórica de 48% de óxido de cálcio e 52% de dióxido de silício (CaSiO<sub>3</sub>) que pode conter impurezas como Al, Na, Fe, Mg, Mn e K, que promovem a alteração da coloração deste mineral (WYPYCH, 2016; CIULLO, 1996). É um mineral natural muito utilizado em aplicações em polímeros, é utilizada como agente reforçante, melhorando a resistência ao risco, melhora a estabilidade térmica, aumenta a resistência da soldagem e diminui o empenamento e a contração dos artigos moldados (WYPYCH, 2016). Em compostos de PP, melhora as propriedades

mecânicas sem modificar as condições de processamento. Além disso, oferece melhores características de envelhecimento térmico do que o PP com talco (ROBERTS, 1999; SANTOS; SAITO; NUNES, 2016).

Particularmente, os materiais compósitos necessitam de um controle adequado de adesão entre a matriz polimérica e a partícula a ser aderida, o que se torna de suma importância para adaptar e alcançar as propriedades desejadas. De modo geral, uma interação mais forte entre a partícula de mineral e a matriz polimérica resulta em melhores propriedades, como a ductilidade e melhoria da qualidade superficial (MORGUETO et al., 2018; CASTILLO; BARBOSA; CAPIATI, 2012). Como um meio de controlar essas interações, normalmente a superfície dos minerais são tratadas com agentes surfactantes apropriados. Esses agentes atuam modificando a região interfacial entre as partículas inorgânicas (enchimento) e o polímero orgânico para proporcionar e/ou melhorar uma interação entre eles (CASTILLO; BARBOSA; CAPIATI, 2012). Além disso, aumentam a dispersão de carga na matriz polimérica.

Nesse sentido, é desejável que a superfície da partícula se torne mais hidrofóbica. Consequentemente, a modificação da superfície do talco levaria a uma alteração da cinética de nucleação do PP, uma vez que a superfície de enchimento interage com o polímero durante a cristalização (CASTILLO; BARBOSA; CAPIATI, 2012).

A partir disso, este trabalho tem por objetivo, analisar as propriedades dos compósitos de PP com wollastonita e de PP com talco.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram preparadas misturas contendo 0, 10, 20 e 30% em massa de wollastonita e de talco, com a adição de compatibilizante. A concentração de agente compatibilizante utilizada foi fixada em 10% sobre a segunda fase. Foi utilizado 5% de umectante para facilitar a adesão entre partícula sólida e polímero, no momento da extrusão. A Tabela 1 apresenta a nomenclatura e os teores em massa de cada material utilizado.

Tabela 1 – Teores dos componentes utilizados para obtenção de cada compósito

Formulação	Polipropileno	Wollastonita	Talco	Agente de acoplagem	Umectante
PP Puro	100	-	-	-	-
PP 10W	88,5	10	-	1	0,5
PP 20W	77	20	-	2	1,0
PP 30W	65,5	30	-	3	1,5
PP 10T	88,5	-	10	1	0,5
PP 20T	77	-	20	2	1,0
PP 30T	65,5	-	30	3	1,5

Foi utilizado o polipropileno random fornecido em forma de grânulos pela empresa Natpet, com fluidez é de 25 g/10 min. A wollastonita foi fornecida em forma de pó (partículas aciculares) com tamanho médio de partícula de #200 mesh (74  $\mu\text{m}$ ) doado pela empresa Endeka Ceramics. O talco (Magnesita) foi fornecido em forma de pó (partículas lamelares) com tamanho médio de partícula de #200 mesh (74  $\mu\text{m}$ ) (aparente = 0,35 g/cm<sup>3</sup>) doado pela empresa Additive. O agente de acoplagem da Polyram, tipo Bondyram® 1001 com índice de fluidez de 100g/10min,  $\rho = 0,90 \text{ g/cm}^3$ , que é um polipropileno funcionalizado com anidrido maleico; O óleo de soja epoxidado (umectante) da empresa Inbra. Foram preparados compósitos de polipropileno com as cargas rígidas nos teores de 10, 20 e 30%, tanto de wollastonita quanto de talco em uma extrusora dupla rosca corrotante, interpenetrante, de relação L/D de 30 e perfil de rosca de alto poder de cisalhamento e homogeneização.

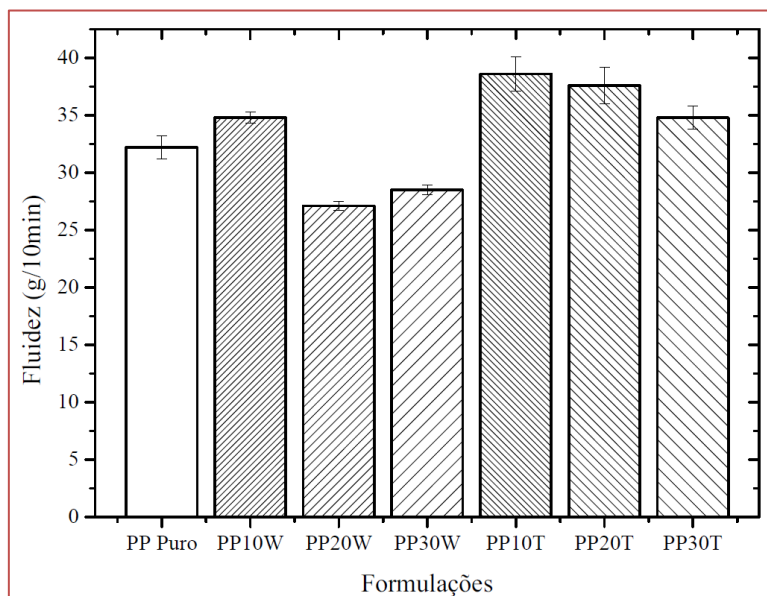
Posteriormente, os grânulos obtidos foram submetidos ao processo de injeção em uma injetora ROMI 100TGR para confecção de corpos de prova de tração e impacto Izod com entalhe. Os mesmos foram caracterizados utilizando-se as normas ASTM D 638 e ASTM D 256, respectivamente. Foi realizado também o ensaio de fluidez segundo a ASTM D 1238.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 FLUIDEZ

Os resultados dos ensaios de fluidez para as amostras de PP puro, com os diferentes teores de wollastonita e talco (10, 20 e 30% para ambos minerais) são apresentados na Figura 1.

Figura 1 – Índice de fluidez (g/10min) para o PP puro e os compósitos de PP com wollastonita e talco

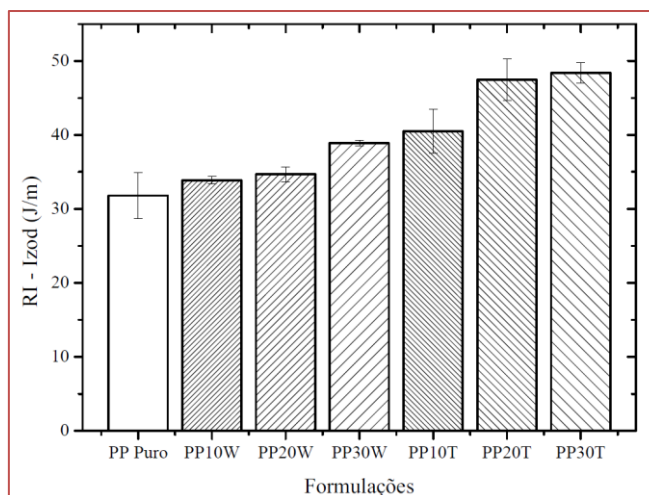


Nota-se que a formulação com 10% de wollastonita apresentou aumento de 8% em comparação ao PP puro, enquanto que para os teores de 20 e 30% houve a diminuição da fluidez (16% e 12%, respectivamente) provavelmente, essa diminuição na fluidez dos compósitos seja devido ao tipo de estrutura cristalina acicular da wollastonita, isso pode ter ajudado a diminuir a mobilidade intermolecular e, portanto, dificultado o fluxo do polímero fundido, para teores mais altos deste mineral. Já para o talco, todas as formulações apresentaram maior fluidez do que a matriz polimérica pura, ou seja, houve aumento no índice de fluidez, pois, segundo Wypych (2016, p. 219), a estrutura lamelar do talco facilita o fluxo do fundido, já que durante o processamento pode ocorrer a delaminação do talco pelo alto cisalhamento e essas folhas delaminadas agem como auxiliares de fluxo no processo.

#### 3.2 IMPACTO

A tenacidade à fratura e a resistência ao impacto de compósitos poliméricos pode ser definida como sendo a energia absorvida e / ou dissipada durante a propagação de uma trinca. Esta energia advém do trabalho necessário para o desacoplamento da interface carga-matriz, da deformação da interface e da matriz e, também, do atrito na extração da fibra embutida na matriz. Assim, pode-se inferir que um melhor molhamento / adesão interfacial carga-polímero contribuem para maior dissipação da energia de fratura decorrente do trabalho de desacoplamento interfacial e da extração das partículas de carga da matriz. Desse modo, analisando-se os resultados de impacto para todas as formulações estudadas (Figura 2), verificou-se que houve um aumento na resistência ao impacto comparado ao polímero puro, o que comprova a ação de reforço tanto do talco quanto da wollastonita na matriz de PP.

Figura 2 – Resultados de resistência ao impacto Izod (J/m) para o PP puro e os compósitos de PP com wollastonita e talco.



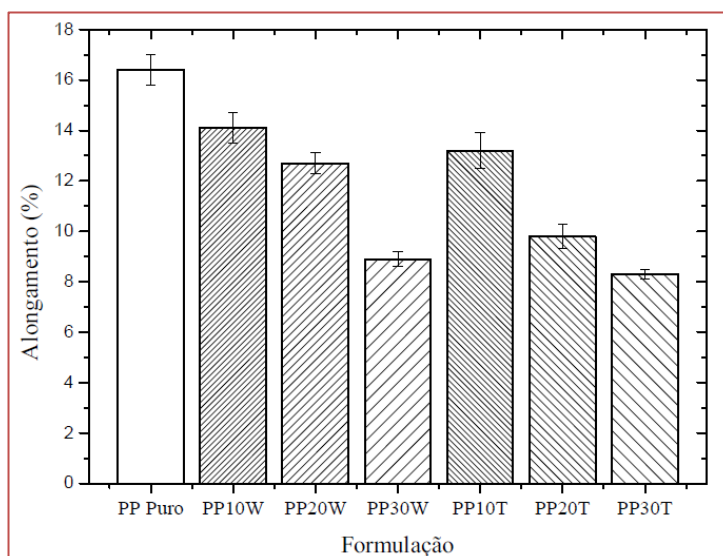
Pode-se inferir que a matriz polimérica transferiu parte da energia e tensões para a fase dispersa (carga) aumentando a energia necessária para a que ocorra a ruptura dos respectivos corpos de prova sob impacto Izod.

Os resultados encontrados foram diferentes resultados dos citados por Roberts (1999), que obteve resistência ao impacto Izod para a wollastonita superiores aos do talco.

### 3.3 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Os resultados para as deformações sob tração para os compósitos estudados estão na Figura 3. É possível comparar os compósitos contendo wollastonita e talco com o PP puro, nota-se que há uma diminuição gradativa no alongamento com o aumento dos minerais, para os dois tipos de cargas adicionados.

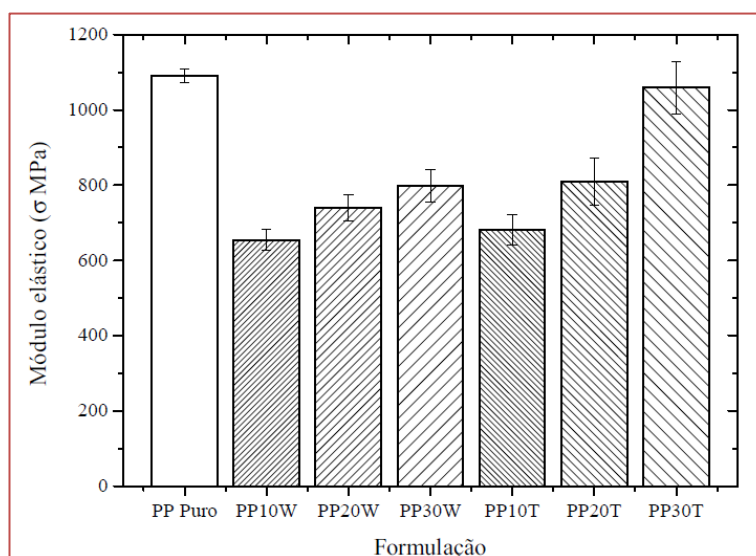
Figura 3 – Resultados do alongamento (%) para o PP puro e os compósitos de PP com wollastonita e talco.



Segundo Roberts (1999) isto pode ser explicado pelo fato de que com a adição de carga rígida há uma diminuição na organização e cristalinidade das cadeias poliméricas encontrada no polímero puro. Com isso, a deformação antes da ruptura se torna inferior para os compósitos contendo wollastonita e talco.

Com relação ao módulo elástico, todos os compósitos apresentaram uma redução comparado ao PP puro (Figura 4).

Figura 4 – Resultados do módulo de elasticidade (MPa) para PP puro e os compósitos de PP com wollastonita e talco.



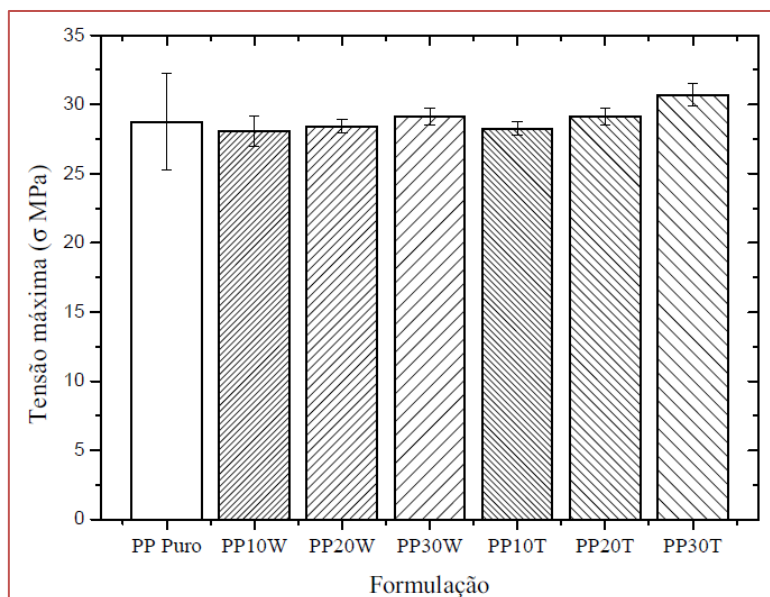
Observando a Figura 5, é possível notar que a adição de cargas minerais em baixas concentrações, promove a fragilidade da matriz, podendo ser considerados concentradores de tensão.

O compósito PP10W apresentou uma diminuição de 45% comparado ao PP puro, enquanto que para o PP20W a diminuição foi de 42% e para a PP30W a redução foi de 32% resultados que contradizem os resultados de Hadal et al. (2004) que obteve melhoria destas propriedades a partir de uma matriz de PP de alta cristalinidade.

Pode-se inferir a partir destes resultados que houve uma diminuição na tensão necessária para deformar elasticamente as cadeias dos compósitos comparada às cadeias da matriz pura, devido à menor interação intermolecular das cadeias nos compósitos. Quanto aos compósitos com talco, também ocorreu a diminuição, mas esta foi menor do que para a wollastonita; para o compósito PP10T a redução foi de 32%, para PP20T foi de 27% e para PP30T houve uma diminuição de 20%. Estes resultados confirmam a interferência da forma das cargas nas propriedades mecânicas dos compósitos como discutido na literatura.

A tensão máxima avaliada foi a tensão necessária para que a matriz se deformasse elasticamente. Na Figura 5 é possível notar que não houveram mudanças significativas nesta propriedade.

Figura 5 – Resultados de tensão máxima (MPa) para PP puro e os compósitos de PP com wollastonita e talco.



Estes resultados indicam que não houve transferência de esforços da matriz para a partícula de mineral. Provavelmente, o agente de acoplamento não promoveu a adesão de forma efetiva a ponto de melhorar as propriedades sob tração. Tal afirmação pode ser comprovada pelos resultados apresentados, ou seja, diminuição no alongamento, no módulo de elasticidade e na tensão máxima.

### 3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As superfícies das amostras de PP com wollastonita que foram fraturadas após o ensaio de impacto Izod com entalhe estão dispostas na Figura 6. As setas vermelhas (Figura 6a) destacam a deformação da matriz polimérica e evidencia o mecanismo de tenacificação conhecido por microfibrilamento, que se trata de grandes orientações antes da ruptura, onde também é possível notar que existem algumas partículas que não obtiveram qualquer adesão com a matriz.

Com as partículas soltas na matriz, é possível confirmar que as mesmas atuam como concentradores de tensão e, conseqüentemente, causam a diminuição das propriedades de tração (alongamento e módulo elástico).

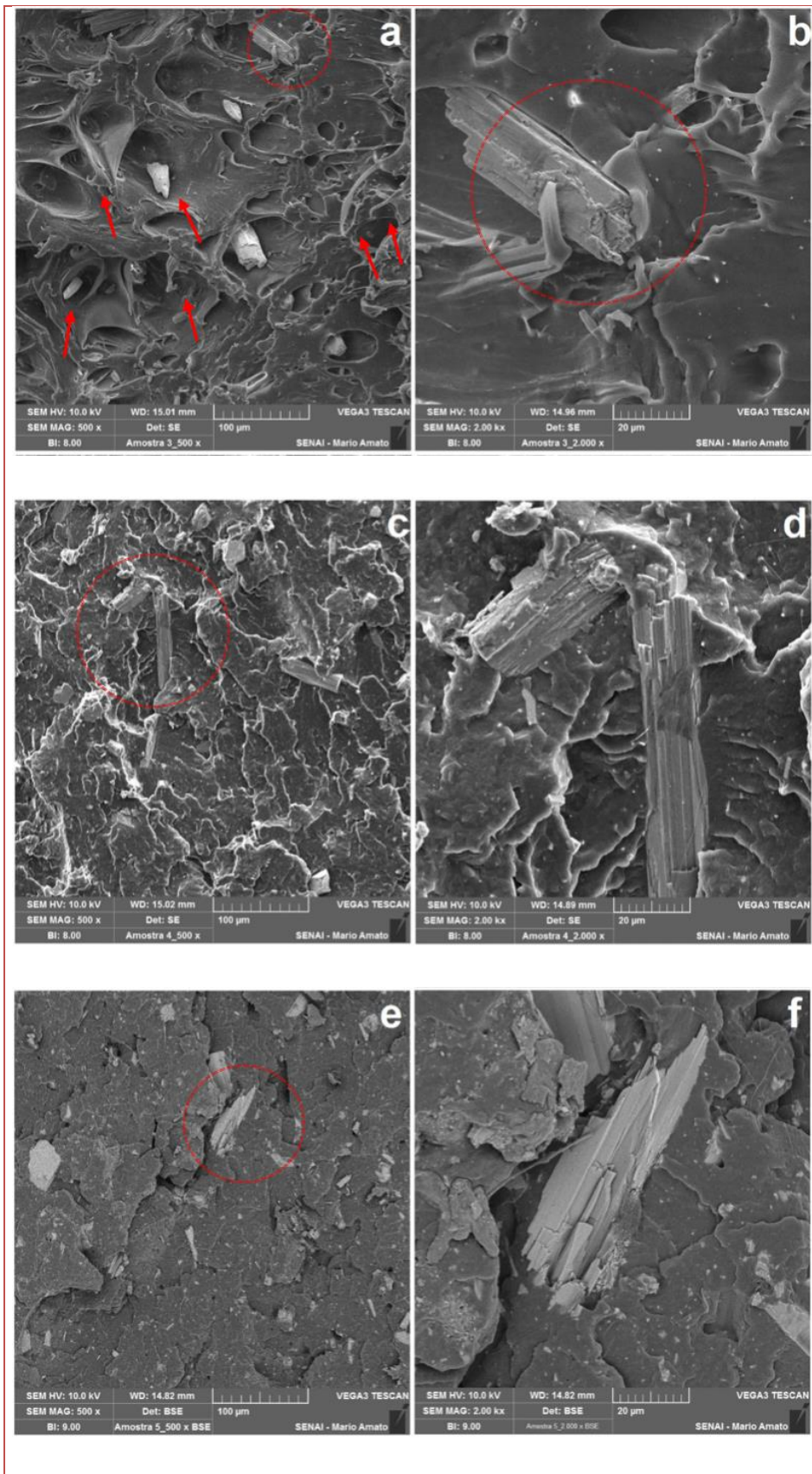
A micrografia da Figura 6b comprova a adesão entre matriz polimérica e a wollastonita, podendo destacar a formação de fibrilas por estiramento. Os círculos destacam as regiões que tiveram acoplamento carga/matriz, deformação da matriz e formação de microfibrilamento. Em destaque (com círculo) na Figura 6c pode-se perceber que as partículas de wollastonita estão bem dispersas e distribuídas em toda a matriz polimérica. As Figuras 6c e 6d demonstram fraturas mais frágeis da matriz polimérica, não sendo possível as mesmas características de deformação que as Figuras 6a e 6b. Este fenômeno acontece, pois a quantidade de carga mineral saturou o limite da matriz polimérica de sofrer deformação.

A área destacada com círculo vermelho da Figura 6c está aumentada para Figura 6d que mostra uma partícula de wollastonita após a fratura, o que, provavelmente ocorreu por dissipação de energia durante o ensaio de impacto.

O efeito de saturação da matriz por excesso de carga também é visto nas Figuras 6e e 6f, onde é possível verificar a fratura da partícula rígida e, quase nenhuma deformação da matriz polimérica, ou seja, houve transferência de energia da matriz para a partícula de mineral.

Na Figura 6e, a superfície do compósito PP30W foi analisada e mostra a boa distribuição das partículas da carga na matriz polimérica, já que não são encontrados aglomerados de partículas. Em destaque (circular) possível notar adesão matriz/partícula, pois não há indícios das partículas de wollastonita terem sido sacadas da matriz polimérica, sendo possível confirmar o aumento desta propriedade.

Figura 6 – Microscopia eletrônica de varredura dos compósitos: a-b) PP10W; c-d) PP20W; e-f) PP30W

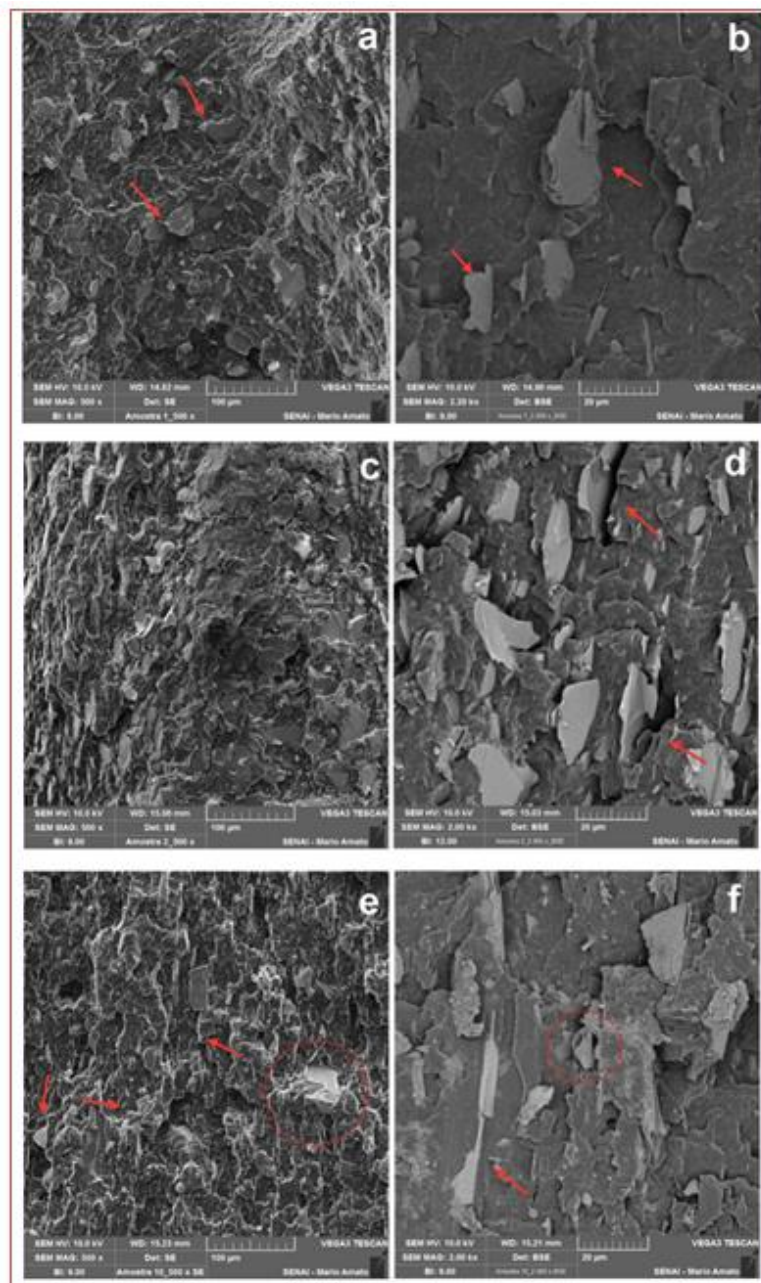


A Figura 7a mostra a superfície irregular do compósito PP10T causada pelo ensaio de impacto, onde é possível verificar e comprovar que houve boa distribuição e dispersão das folhas de talco por toda a superfície varrida, além da adesão entre matriz e carga mineral. Tal adesão é melhor vista na Figura 7b (em destaque com setas vermelhas) que apresenta a ancoragem entre matriz polimérica e partículas que provavelmente foram delaminadas e sacadas.

A micrografia da Figura 7c e 7d é possível verificar que para a formulação PP20T houve uma elevada quantidade de partículas dispersas na matriz e também, destacar a boa distribuição por toda a superfície e diferente das micrografias contendo wollastonita, não demonstra qualquer deformação da matriz.

Em destaque na Figura 7e e 7f (círculo vermelho) nota-se a adesão da matriz envolvendo a partícula de carga e novamente sem deformação da matriz. Esta região foi aumentada para facilitar a visualização e é apresentada na Figura 7f, onde o círculo mostra pouca deformação da matriz polimérica, as setas apontam a eficácia da adesão, onde houve a fratura parcial de algumas partículas, mas não ocorreu a extração das mesmas.

Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura dos compósitos de PP com talco: a-b) PP10T; c-d) PP20T;





#### 4 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo comparar o comportamento do PP com talco versus PP com wollastonita nas mesmas proporções. Os resultados de fluidez mostraram que para os compósitos contendo wollastonita a fluidez é menor do que para os compósitos contendo talco, o que pode ser devido à diferença na formas duas partículas empregadas, ou seja, a forma acicular da wollastonita dificulta o fluxo do fundido, enquanto a partícula lamelar do talco facilita o fluxo do polímero fundido.

Com relação à tração, houve uma diminuição do módulo elástico e do alongamento para todos os compósitos, ou seja, partículas rígidas, sob tração causam efeito de concentrador de tensão em compósitos de PP com wollastonita ou com talco.

Para os resultados de impacto Izod, tanto a forma acicular da wollastonita quanto a lamelar do talco são capazes de absorver maior quantidade de energia antes da ruptura, ou seja, apresentam maior tenacidade, comparadas ao PP puro. Essas propriedades foram provadas pelas micrografias que mostraram a melhor adesão entre a matriz polimérica com as partículas de talco do que com as de wollastonita, comprovando a acoplagem.

Para as propriedades de tração houveram diminuições no módulo elástico e no alongamento, enquanto que para tensão máxima não houveram alterações consideráveis nestas propriedades.

A análise das microscopias comprovou que houve boa distribuição e dispersão das folhas de talco por toda a superfície analisada, além da adesão entre matriz e carga mineral. Além disso, as análises de MEV comprovaram a adesão entre matriz polimérica e a wollastonita, podendo destacar a formação de fibrilas por estiramento, como também que houve acoplagem carga/matriz, deformação da matriz e que o mecanismo de tenacificação é por microfibrilamento.

#### REFERÊNCIAS

- [1] BRYDSON, J. A. *Plastics materials*. 7 ed. Boston: Butterworth Heinemann, 1999.
- [2] CASTILLO, L. A.; BARBOSA, S. E.; CAPIATI, N. J. Influence of talc genesis and particle surface on the crystallization kinetics of polypropylene/talc composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 126, n. 5, p. 1763–1772, 2012.
- [3] CIULLO, P. A. *Industrial mineral and their uses: A handbook & formulary*. Westwood: Noyes Publication, 1996.
- [4] HADAL, R. S. et al. Effect of wollastonite and talc on the micromechanisms of tensile deformation in polypropylene composites. *Materials Science and Engineering*, v. 372, n. 1–2, p. 296–315, 2004.
- [5] HEGGS, T. G. Polypropylene. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, v. 29, p. 381–416, 2012.
- [6] LARENTZOS, J. P.; GREATHOUSE, J. A.; CYGAN, R. T. An ab initio and classical molecular dynamics investigation of the structural and vibrational properties of talc and pyrophyllite. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 111, n. 34, p. 12752–12759, 2007.
- [7] LIANG, J. Z.; LI, B.; RUAN, J. Q. Crystallization properties and thermal stability of polypropylene composites filled with wollastonite. *Polymer Testing*, v. 42, p. 185–191, 2015.
- [8] MORGUETO, N. O. et al. Study of the Effect of compatibility agents in the incorporation of rice hull ash in polypropylene compounds: Mechanical properties. *Materials science forum*, v. 930, p. 179–183, 2018.
- [9] NUNES, E. C. D.; SANTOS, L. J. *Termoplásticos – estrutura, propriedades e aplicações*. 1. ed. São Paulo: Érica, 2015.
- [10] ROBERTS, D. H. Chemical coupling of polypropylene systems containing nonglass fillers. *Journal of vinyl & additive technology*, v. 5, n. 4, p. 231–234, 1999.
- [11] SANTOS, L. J.; SAITO, N. H.; NUNES, E. C. D. Análise das propriedades de compostos de polipropileno com wollastonita em comparação ao talco. 22o CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 06 a 10 de Novembro de 2016, Natal, RN, Brasi, v. 22, p. 8381–8390, 2016.
- [12] SHUYA, L. et al. The crystallization behavior of biodegradable polymer in thin film. *European Polymer Journal*, v. 102, p. 238–253, 2018.
- [13] THAKUR, V. K.; VENNERBERG, D.; KESSLER, M. R. Green aqueous surface modification of polypropylene for novel polymer nanocomposites. *ACS applied materials & interfaces*, v. 6, n. 12, p. 9349–9356, 2014.
- [14] WYPYCH, G. *Handbook of fillers*. 4. ed. Toronto: Elsevier, 2016.

# Capítulo 10

## *Análise do comportamento das propriedades adesivas de compósitos de matriz poliéster reforçado com pó de alumínio*

*Anderson das Virgens Xavier*

*Marina Elizabeth Dias Altidis*

*Ana Cristina Ribeiro Veloso*

*Alessandra Gois Luciano de Azevedo*

*Wilson Luciano de Souza*

*Jaqueline Dias Altidis*

**Resumo:** Atualmente, os materiais compósitos têm merecido um grande destaque devido ao potencial de suas aplicabilidades. Compósitos à base de polímeros e pós-metálicos vem sendo estudados para diversas aplicações industriais. De modo geral, as propriedades dos compósitos reforçados com materiais metálicos possuem uma melhora acentuada quando existe alguma interconectividade entre as cargas. Para este trabalho foram desenvolvidos compósitos constituídos de matriz de poliéster reforçados com pó de alumínio (0 a 40%). As propriedades adesivas da resina poliéster e dos compósitos foram avaliadas através do ensaio mecânico de cisalhamento, conforme as normas da ASTM, na configuração de juntas de sobreposição simples (Single-Lap-Joints). Os resultados dos ensaios indicaram que os adesivos compósitos reforçados com o pó de alumínio em determinadas proporções de volume, apresentaram uma melhoria nas propriedades adesivas quando comparado com o poliéster puro. Os Adesivos com mais 20% de reforço apresentaram uma textura bastante arenosa e conseqüentemente resultados piores de aderência.

**Palavras-chave:** Compósitos, poliéster, adesivos.

## 1 INTRODUÇÃO

A maioria dos compósitos foi criado para melhorar as combinações de características mecânicas, tais como rigidez, tenacidade e resistência nas condições ambientais e de alta temperatura. As utilizações de materiais compósitos têm tido uma atenção considerável nos últimos anos devido às melhorias nas suas propriedades. A busca por materiais com elevada eficiência tecnológica vem despertando o interesse no estudo de materiais compósitos. O objetivo principal em se produzir compósitos é de combinar diferentes materiais para produzir um único material com propriedades superiores às dos componentes individuais. Os compósitos podem apresentar elevada resistência e rigidez, melhor fadiga térmica e resistência mecânica (1).

O desenvolvimento de tecnologias modernas exige materiais com combinações não usuais de propriedades, que não podem ser atendidas nem pelas ligas metálicas, nem pelos materiais cerâmicos, nem pelos materiais poliméricos convencionais. A busca pelas combinações de propriedades dos materiais, para aplicações diversas, não raro, levam ao desenvolvimento de materiais compósitos. Na indústria moderna a utilização de materiais compósitos constituídos de matriz polimérica e reforço metálico vem sendo empregado. O uso destes reforços compreende desde o recobrimento de superfícies até o reforço estrutural, com o objetivo de aumentar a vida útil de equipamentos e minimizar custos de manutenção.

Compósitos reforçados com cargas metálicas vêm sendo cada vez mais utilizados devido às suas influências nas propriedades mecânica e térmica dos compósitos de matriz polimérica. Com o aumento da quantidade de carga metálica, verifica-se uma melhora na precisão dimensional, na condutividade térmica e, em muitos os casos, nas propriedades mecânicas. Outras características importantes das partículas, nas propriedades de um material compósito, são suas influências na cor, no índice de refração, e nas propriedades elétricas e magnéticas dos compósitos(2).

A utilização de adesivos na união de materiais na indústria levam a necessidade do estudo e descoberta de novos adesivos. Esta tecnologia de adesivos, cuja gama de aplicações abrange aplicações não estruturais - nas quais serve unicamente para fixação de materiais leves a uma determinada superfície, e propósitos estruturais, cujos substratos (superfícies a serem coladas) experimentam elevadas cargas tensionais que, por conseguinte, exigem um comportamento suficientemente estável do adesivo(3).

Nos últimos anos vários estudos foram desenvolvidos com o intuito de obter juntas resistentes unidas por meio de adesivos poliméricos capazes de substituir às juntas mecânicas convencionais. Geralmente a união de materiais metálicos é realizada pelo processo de soldagem ou por junções mecânicas (parafusamento, rebitemento). A união de materiais metálicos por adesivos vem sendo muito estudada devido à necessidade do conhecimento das propriedades adesivas para o desenvolvimento e otimização da união de materiais metálicos sem expor a zona unida a elevadas temperaturas e concentrações de tensão(4).

As propriedades adesivas de compósitos constituídos de resina polimérica reforçado com variadas proporções de pó metálico foram estudadas e observou-se que os compósitos estudados com 25% de reforço metálico apresentaram melhores propriedades adesivas do que a resina pura(5).

As resinas de poliéster são utilizadas na fabricação de peças moldadas. Elas fazem parte de uma família diferente e complexa de resinas sintéticas, que são obtidas com uma grande variedade com uma grande variedade de materiais primas base. O processo de cura da resina poliéster é iniciado pela adição de uma pequena porção de catalisador. A cura pode ser tanto em temperatura ambiente, quanto sob temperatura elevada e com ou sem aplicação da pressão(6).

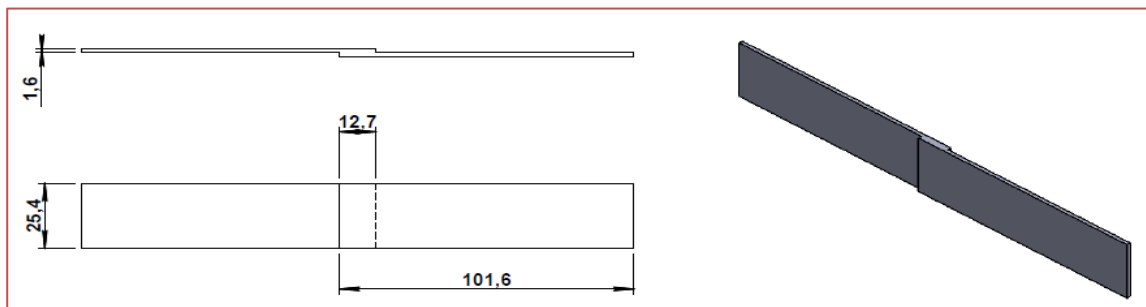
Os poliésteres insaturados são bastante utilizados em conjunção com fibras de vidro para obter o polímero reforçado que apresente excelentes propriedades mecânicas como a resistência à tração e ao impacto. O emprego de poliéster com reforço de fibra carbônicas e fibra de boro vem se desenvolvendo acentuadamente(7).

No presente trabalho, foram avaliadas as propriedades adesivas dos compósitos de matriz poliéster reforçados com pó de alumínio em variadas proporções de volume através do ensaio mecânico de cisalhamento.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os corpos de prova metálicos utilizados como substrato, para o ensaio de cisalhamento das juntas adesivas, foram fabricados em aço carbono 1020 ( $\sigma = 450$  Mpa,  $\sigma_e = 330$  Mpa,  $\varepsilon = 36\%$ ), e suas dimensões seguem as previstas pela norma ASTM D 1002-01(2). Na Figura 1 mostra o desenho do corpo de prova e suas respectivas medidas. A limpeza das superfícies dos corpos de prova metálicos foi realizada utilizando-se a acetona como solvente, que proporciona a limpeza e secagem rápida do substrato, permitindo a colocação do adesivo sobre sua superfície quase imediatamente.

Figura 1 - Dimensões e forma das juntas de sobreposição simples em mm.



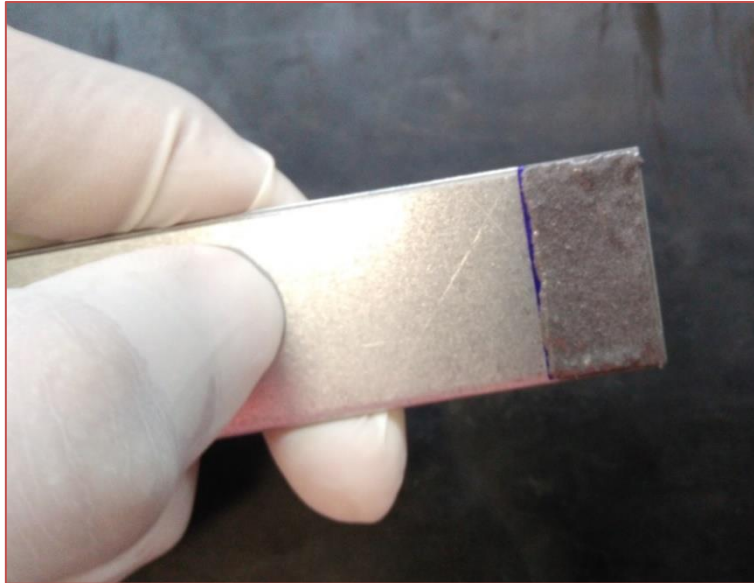
A matriz do adesivo compósito utilizada no processo de colagem foi a resina poliéster (NOVAPOL 430-C). Trata-se de uma resina rígida, de alta viscosidade e baixa reatividade, pré-acelerada com densidade entre 1,10 e 1,15 g/cm<sup>3</sup> a 25° C e resistência à tração mínima de 45,43 MPa. A razão estequiométrica de resina/endurecedor utilizada para a reação de cura foi de 100 partes em volume de resina poliéster para 20 partes em volume de catalisador (EB). O reforço metálico utilizado foi o pó de alumínio, passado na peneira de malha #200 com granulometria de 75  $\mu$ m. A mistura do compósito (resina poliéster + pó de alumínio) foi realizada manualmente, com as seguintes proporções em volume de pó de alumínio: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40%. Na Figura 2 pode-se observar a mistura do poliéster com o alumínio, pronta para ser aplicada nos corpos de prova metálicos.

Figura 2 - Mistura do compósito de matriz poliéster com 25% de Al em volume.



Os adesivos formados pelas misturas foram adicionados sobre as superfícies dos corpos de prova metálicos para obtenção das juntas, como mostra a Figura 3. A camada de adesivo colocada sobre superfície do substrato de aço para formação da junta adesiva foi feita sobre uma área de 322,58 mm<sup>2</sup>, conforme a norma ASTM D 1002-01(2). A espessura adotada para a camada adesiva foi de 0,5 mm.

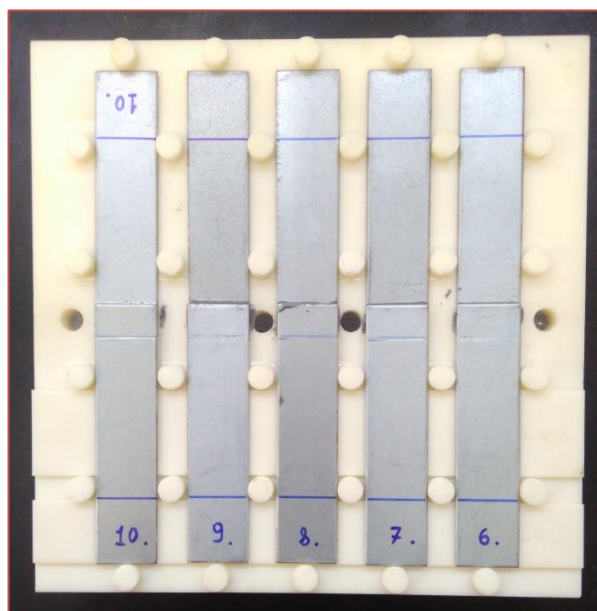
Figura 3 - Adição da camada de adesivo com 25% de Al no substrato.



Para controlar a espessura da camada adesiva foi utilizado o dispositivo de colagem desenvolvido no Laboratório do Departamento de Engenharia Mecânica da UFS, através da impressora 3D da marca Dimension SST 1200 es. O dispositivo foi fabricado em termoplástico ABS plus e foi especificamente desenvolvido para controlar a espessura da camada adesiva da junta metálica. Além disso, o dispositivo de colagem também tem a função de fixar as placas metálicas, de modo que não ocorra deslizamento entre as placas durante o processo de cura do adesivo.

Após a adição do adesivo sobre a superfície dos corpos de prova metálicos, os mesmos foram acoplados no dispositivo de colagem, conforme mostra a Figura 4, e submetidos a um processo de cura de 72 horas. Os processos de cura dos adesivos foram realizados à temperatura ambiente ( $24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e umidade relativa de  $65 \pm 5\%$  UR.

Figura 4 - Fixação dos corpos de prova no dispositivo de colagem.



A avaliação da resistência das juntas coladas foi feita através do ensaio mecânico de cisalhamento. Os ensaios foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio Mecânicos, modelo WDW-300E, seguindo as especificações da ASTM D 1002-01 para teste padrão de resistência ao cisalhamento de juntas de sobreposição simples(2). A resistência mecânica foi expressa em MPa, tendo sido calculado pela divisão do valor da carga na ruptura pela área de colagem. O modelo do ensaio de cisalhamento a partir de uma junta de sobreposição simples (Single-Lap-Joint) é ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Modelo do ensaio de cisalhamento em uma Single-Lap-Joint.



#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

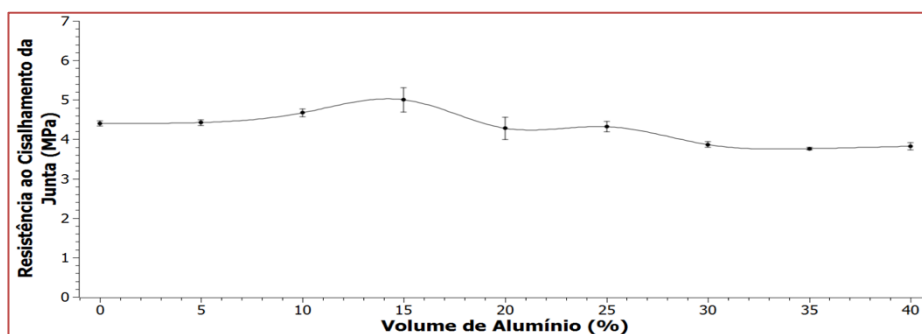
Apresentam-se na Tabela 1 os resultados referentes aos ensaios mecânicos de cisalhamento realizados para as juntas de sobreposição simples unidas por adesivos compósitos (poliéster + alumínio) e por adesivo puro (poliéster).

Tabela 1 - Resultados dos ensaios mecânicos de cisalhamento.

	% Pó de Alumínio no Adesivo								
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Res. ao Cisalhamento (MPa)	4,402	4,423	4,671	5,001	4,278	4,319	3,865	3,761	3,823
Desvio	0,062	0,072	0,095	0,306	0,284	0,129	0,072	0,036	0,095
Natureza da Falha	Adesiva	Adesiva	Adesiva	Adesiva	Adesiva	Adesiva	Adesiva	Adesiva	Adesiva

A partir dos dados obtidos foi construída a Figura 6, ela apresenta um gráfico onde no eixo da abcissa encontra-se a porcentagem de alumínio em volume que foi adicionado a matriz adesiva, no eixo da ordenada a aderência na forma de tensão de ruptura da junta em MPa. No gráfico é possível observar que com a incorporação do pó de alumínio nos adesivos a resistência à união teve um aumento significativo até 15% de adição do reforço de alumínio, porém para porcentagens superiores a 15% de Al aconteceu um decréscimo na resistência das juntas.

Figura 6 - Resistência ao cisalhamento das juntas adesivas ensaiadas.



A análise do adesivo com 15% de pó de alumínio apresentou melhores resultados de resistência ao cisalhamento comparado com os adesivos de 0% de pó de alumínio e os demais apresentados no gráfico, demonstrando um ponto ótimo na proporção de alumínio e efeito positivo do acréscimo de pó metálico no adesivo em suas propriedades mecânicas.

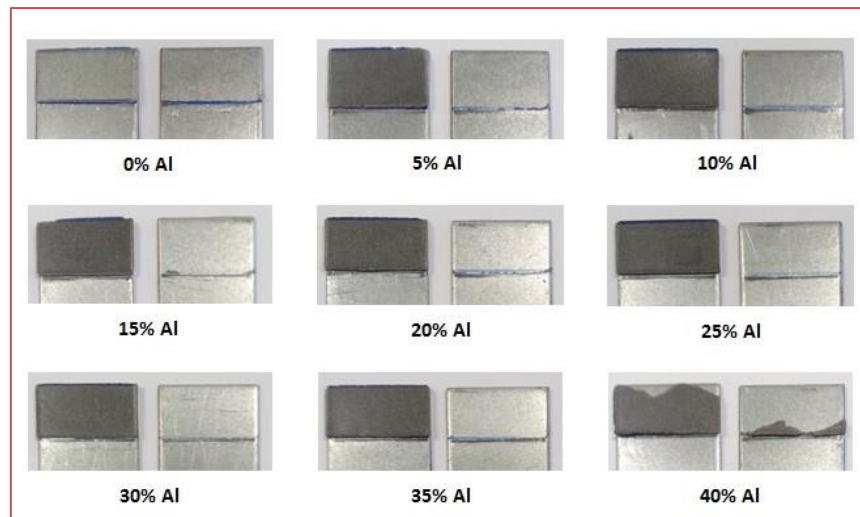
Os adesivos contendo 20% ou mais de alumínio apresentaram uma redução de resistência ao cisalhamento, quando comparadas com as amostras do poliéster puro (0% de Al). Vale ressaltar que a viscosidade dos compósitos elaborados com mais de 25% de reforço de alumínio foi bastante elevada. Esse fator acabou tornando mais trabalhosa a mistura e a aplicação desses compósitos. Assim, a redução da força de adesão pode também ser atribuída à reologia inadequada para compósitos com elevado volume de reforço de alumínio. A Figura 7 mostra a textura arenosa da mistura do compósito com 40% de Al.

Figura 7 - Mistura do compósito de matriz poliéster com 40% de Al em volume.



As superfícies das juntas após os ensaios mecânicos foram observadas na Figura 8, nelas foi possível constatar a predominância da falha adesiva em todos os adesivos elaborados. A provável explicação para este tipo de falha ter ocorrido em todas as amostras deve ter sido a incompatibilidade do material substrato com adesivo compósito.

Figura 8 - Superfície das juntas adesivas após os ensaios de cisalhamento.



#### 4 CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios dos adesivos compósitos constituídos de matriz poliéster reforçados com o pó de alumínio em variadas proporções de volume mostraram que para determinadas concentrações de reforço ocorreu um aumento significativo nas propriedades adesivas, porém quando se adiciona muito reforço o adesivo perde essas propriedades. O compósito contendo 15% de Al apresentou uma melhora nas propriedades adesivas em relação ao poliéster puro e as demais composições.

Além dos efeitos relacionados à resistência ao cisalhamento, foi observada a predominância da falha adesiva em todos os adesivos elaborados, levando a crer que o adesivo e o substrato possuem certa incompatibilidade, que provavelmente pode ser corrigida com a aplicação de um tratamento superficial do substrato.

Dessa forma, os resultados desse estudo indicam uma excelente alternativa para o desenvolvimento de adesivos de matriz poliéster com melhores propriedades adesivas e mecânicas.

#### REFERÊNCIAS

- [1] TANG, F. ADERSON, I.E., and Biner, S.B. 2003. Mater. Sci. Eng. A, 363.
- [2] WYPYCH, G. Handbook of fillers. ChemTec Publishing, Second edition ed. 2000.
- [3] EBNESAJJAD, S. Adhesives Technology Handbook. Norwich (NY): William Andrew Inc., 2008.
- [4] ALTIDIS, J. D. Propriedades Adesivas de Compósitos de Matriz Epóxi Reforçados com Pós-Metálicos. Tese de Doutorado. PPGEM/UFPB, 2013.
- [5] ALTIDIS, J.D., LIMA, S.J.G., GOMES, R.M.,SAMPAIO,E.M., TORRES, S.M.,BARROS, S. D. “ Adhesion Test Using Epoxy Quasicrystal Composites” Journal of Adhesion Science and Technology 26 1443-1451 (2012).
- [6] MENDONÇA, P. T. R, Materiais Compostos e estruturas – sanduíche: projeto e análise. Barueri, S P: Manole, 2003.
- [7] MANO, E.B., Introdução a polímeros , Edgard Blucher segunda edição, São Paula 1999.



# Capítulo 11

## *Tinta condutora de baixo custo*

*Bruno Rangel dos Santos*

*Matheus José da Silva*

*Lidiane Gomes da Silva*

**Resumo:** As tintas condutoras têm grande aplicabilidade principalmente na área de isolamento eletromagnético. Dos muitos métodos e materiais encontrados na literatura para o preparo do material dois autores se destacam. Segundo Brennan, foram utilizados os seguintes materiais no preparo da tinta condutiva: verniz, grafite e um solvente. Jennifer Lewis criou uma caneta com tinta à base de prata, a empresa Bare Conductive desenvolveu uma tinta condutiva, nomeada “Bare Paint”, solúvel em água. Neste trabalho produziu-se uma tinta sendo sua composição de pó de carbono (pó de grafite), um verniz sem pigmentação a base de polimetilmetacrilato (PMMA) e um solvente. Analisou-se as partículas de pó lavadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apresentando tamanho de partícula de  $66\mu\text{m}$ . As amostras de tinta foram preparadas em agitador magnético em que se dissolve a tinta em Aguarrás® e acrescentou-se o pó de grafite nas proporções de 2% a 20% em massa. Foi realizada análise de condutividade elétrica DC pelo Método de Quatro Pontos para todas as amostras.

**Palavras-chave:** polimetilmetacrilato (PMMA), tinta condutora, condutividade.

## 1 INTRODUÇÃO

As tintas condutivas podem ser utilizadas em isolamento eletromagnético e também na reconstrução de trilhas elétricas corrompidas. Por se tratar de um produto em fase de desenvolvimento, no mercado atual os valores variam de R\$22,00 a R\$79,90. A tinta pode ser encontrada comercialmente a base de carbono e polimetilmetacrilato, chegando a conduzir até 12 VDC segundo Bare Conductive® (2017), aplicável em cartolinas, madeiras, plásticos sem antes precisar de trilhas e soldas. Junqueira (2012) afirmou por base de testes que quanto maior a quantidade de grafite na composição da tinta, menor será a resistividade, o mesmo foi dito em Braga (2012): “... para baixas concentrações da fase metálica na matriz polimétrica, a condutividade é menor do que aquela para o polímero puro; para maiores concentrações das nanopartículas metálicas, a condutividade cresce rapidamente.”. Jennifer Lewis na universidade de Illinois nos Estados Unidos criou uma caneta com a tinta à base de prata. Neste contexto, o material deste trabalho foi desenvolvido utilizado na formulação o grafeno e um solvente (2017). Todo desenvolvimento da pesquisa objetivou a produção de uma tinta com baixo custo e boa qualidade através de uma procura de valores tanto na cidade de Itajubá-MG, quanto no site dos próprios fabricantes.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se o carbono (pó de grafite) devido ao fácil acesso e baixo custo de aquisição, verniz sem pigmentação (marcas: Colorama® e Sparlack®) e um solvente (Aguarrás® da marca Natrieli®). Foram pinceladas alicotas de verniz das duas marcas investigadas em uma superfície quadrada laminada (2,00 x 2,00cm), imediatamente pesou-se a massa molhada (desconsiderando a folha laminada) e após 48 horas as mesmas foram novamente aferidas. Este procedimento foi realizado em 5 amostras de cada verniz (totalizando 10 amostras). Inicialmente o pó de grafite foi lavado com água destilada e deionizada, e em seguida colocado no sonicador com amplitude de 30% por 30 minutos. Em seguida o pó foi filtrado e colocado em uma estufa a vácuo a 100°C até total evaporação da água. A fim de investigar a morfologia do material realizou-se a microscopia eletrônica de Varredura (MEV) realizado no laboratório de microscopia no Centro de Estudos de Investigação e Inovação em Biomateriais na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI).

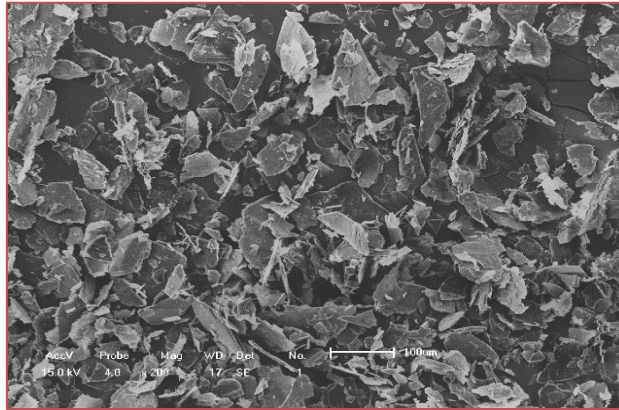
Após a lavagem do pó de grafite realizou-se o preparo da tinta condutiva. Para tanto, foram misturados o pó de grafite (variando-se as concentrações de 2 a 20% em massa), verniz e solvente (2%). Após aplicação desta em uma superfície não condutora, foi submetida ao teste de continuidade com o uso do multímetro Fluck®, modelo 17B+. As amostras que apresentaram condução de corrente elétrica foram novamente refeitas para serem avaliadas no teste de continuidade DC pelo método de 4 pontas desenvolvido por Frank Wenner em 1915 na medição da resistividade elétrica do solo (terra) e adotado também por Valdes na medição da resistividade de materiais semicondutores.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após cálculo da massa efetiva dos vernizes, o da marca Sparlack® obteve 52,6% e o Colorama® 34,1%; a última foi descartada da produção da tinta, devido ao seu baixo rendimento e por apresentar estrutura quebradiça após a secagem do composto (oposto da primeira).

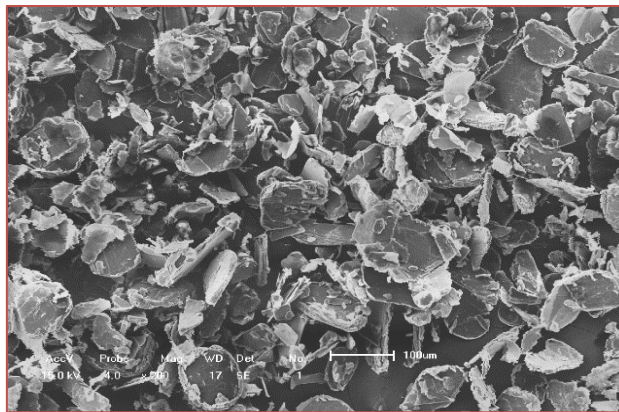
O MEV realizado, visto na figura 1 e 2, mostra o pó de grafite ampliado 200 vezes, nota-se que o mesmo antes de ser lavado, demonstra estrutura mais inteira e menos dispersa, o que já não se observa no pó de carbono lavado. Neste por sua vez, as partículas encontram-se mais dispersas (separadas), com isso, sugerindo uma possível melhor condução de eletricidade conforme Junqueira (2012). Devido ao tamanho reduzido a área de molhabilidade do verniz será maior, podendo ocasionar uma mistura mais homogênea para a tinta condutora facilitando o processo de condução.

Figura 1: Amostra de pó de Carbono sem lavar (ampliação de 200 vezes).



Observou-se que as partículas de carbono antes e depois de serem lavadas não alteraram suas geometrias, formatos irregulares de “flakes” (flocos). Com relação ao tamanho médio e dispersão a amostra lavada apresentou tamanho médio menor (66µm), que as não lavadas (135µm).

Figura 2: Amostra de pó de Carbono lavado (ampliação de 200 vezes).



Foi elaborada 10 amostras da tinta condutora (Tabela 1), onde as mesmas foram submetidas a teste de continuidade onde as amostras de 1 a 6 não conduziram e as demais (de 7 a 10) apresentaram continuidade comprovando então que a condutividade depende da porcentagem de material condutor, o mesmo visto por outros pesquisadores da área (Junqueira, 2012; Braga, 2012 e Barry, 2017).

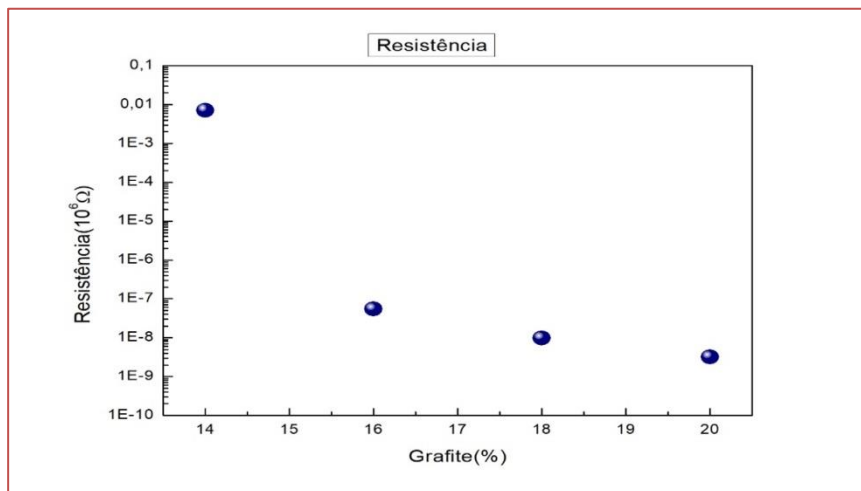
Tabela1: Amostras variando as concentrações.

Amostras	%C em massa	Massa final de tinta (g)	Massa grafite (g)
1	2%	0.50	0.01
2	4%	1.00	0.04
3	6%	1.50	0.09
4	8%	2.00	0.16
5	10%	2.50	0.25
6	12%	3.00	0.36
7	14%	3.50	0.49
8	16%	4.00	0.64
9	18%	4.50	0.81
10	20%	5.00	1.00

As amostras que apresentaram melhor resultado no teste de condutividade foram submetidas ao teste de 4 pontas. Nesta técnica, segundo Braga (2012), medem-se os valores de tensão e corrente em eletrodos independentes, e a resistividade do material pode ser obtida em função da geometria da amostra para o caso da sonda de quatro pontos em linha.

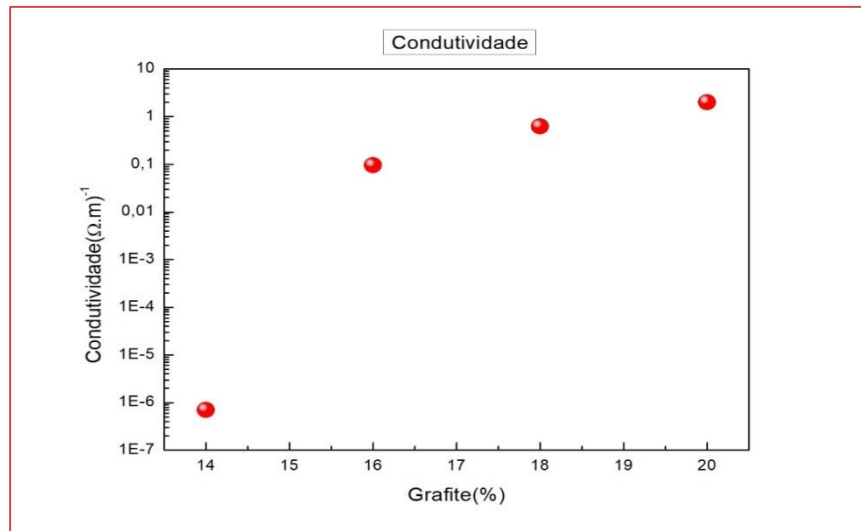
Aplicando-se a tinta na superfície não condutora, a mesma depositou o pó de grafite no fundo e o verniz na superfície devido a espessura do filme de tinta depositado ter ficado elevada, com esse problema, na hora de colocar as pontas de prova na superfície, ela entrou em contato com substrato de vidro, afetando na medição da resistividade. Foram então produzidas novas amostras com as mesmas quantidades pré-determinadas, sendo que agora elas foram aplicadas com pincéis com intervalos de 12 horas entre aplicações, formando assim camadas mais firmes e evitando o depósito de grafite no fundo da superfície não condutora. Assim feito, pôde-se construir o seguinte gráfico (Figura 3):

Figura 3: Resistência elétrica das amostras de 14, 16, 18 e 20% de grafite na composição da tinta.



Com base no gráfico (Figura 3), entre 14 e 18% de porcentagem de grafite, tem-se o ponto crítico denominado limiar de percolação, onde ocorre uma variação brusca na condutividade da tinta, observa-se que para baixas concentrações de material condutor, a condutividade é menor do que a do polímero puro (não percolativa), já para materiais com maiores concentrações, a condutividade cresce rapidamente (Figura 4), atingindo então o limiar de percolação.

Figura 4: Condutividade elétrica das amostras de 14, 16, 18 e 20% de grafite na composição da tinta.



#### 4 CONCLUSÃO

O material Sparlack® foi escolhido para produzir a tinta devido ao seu bom rendimento, cerca de 52,6% em massa. O pó de grafite será lavado com água deionizada no sonificador com amplitude de 30%, por um período de trinta minutos para retirar as impurezas e aumentar a dispersão das partículas. A porcentagem de grafite influencia na condutividade elétrica, onde a partir de 14% de massa, a tinta começa a conduzir. Todo o material utilizado na produção da tinta condutiva pode ser obtido num preço acessível, que gera no produto final baixo custo e boa qualidade.

Assim também, tendo por base todo desenvolvimento da tinta, sugere-se uma troca do material condutor pelo negro de fumo, este por sua vez, dará resultados sem ter influência de impurezas presentes no grafite. Em sua aplicação, pode substituir trilhas e soldas por sua fácil aplicação e por apresentar na camada externa, após seca, isolamento contra ondas eletromagnéticas e impurezas que iriam prejudicar o circuito.

#### AGRADECIMENTOS

À FAPEMIG pela atribuição da bolsa, a professora Dra. Lidiane Gomes, que orientou e apoiou em todo desenvolvimento da pesquisa, ao Me. Matheus José da Silva pela ajuda na realização de medidas de 4 pontas e análise dos resultados ao Dr. Rossano Gimenes e ao Dr. Demetrio Artur Werner Soares, pela orientação e nos ceder seu laboratório e equipamentos.

#### REFERÊNCIAS

- [1] BARE CONDUCTIVE. Bare Paint Technical Data Sheet. Disponível em: <[https://static.sparkfun.com/datasheets/E-Textiles/Materials/TechnicalDataSheet\\_BareConductivePaint.pdf](https://static.sparkfun.com/datasheets/E-Textiles/Materials/TechnicalDataSheet_BareConductivePaint.pdf)>. Acesso em: 18 ago. 2017.
- [2] JUNQUEIRA, Vania. Percolação e Caracterização Elétrica em Tintas Condutoras. 2012. 63 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Materiais Para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2012.
- [3] BRENNAN, BARRY et al. Structural, chemical and electrical characterisation of conductive graphene-polymer composite films. Applied Surface Science, [s.l.], v. 403, p.403-412, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.132>.
- [4] REDAÇÃO GALILEU. Tinta condutora é capaz de iluminar seus rabiscos. Disponível em: <<http://revistagalileu.globo.com/Revista/Common/0,,EMI299690-17770,00-TINTA+CONDUTORA+E+CAPAZ+DE+ILUMINAR+SEUS+RABISCOS.html>>. Acesso em: 18 ago. 2017.
- [5] BRAGA, Paula Cristina de Oliveira. Síntese e caracterização de Nanohíbridos de polianilina e nanopartículas de prata. 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências em Materiais Para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2012.
- [6] REDAÇÃO TERRA. Tinta que conduz energia substitui circuito de fio elétrico. Disponível em: <<https://www.terra.com.br/noticias/tecnologia/eletronicos/tinta-que-conduz-energia-substitui-circuito-de-fio-eletrico,b42d80470c8de310VgnVCM4000009bcceb0aRCRD.html>>. Acesso em: 18 ago. 2017.

# Capítulo 12

## *Melhoria da resistência ao microdesgaste abrasivo do aço inoxidável austenítico AISI 304 através do tratamento termoquímico de carbonitreção a plasma*

*Pedro Elias Dambroz*

*Adonias Ribeiro Franco Jr.*

**Resumo:** Este trabalho tem como objetivo definir as condições do tratamento termoquímico de carbonitreção a plasma que propiciam melhoria na resistência ao desgaste abrasivo do aço inoxidável austenítico AISI 304. Os tratamentos de carbonitreção foram realizados em reator a plasma pulsado do laboratório de Engenharia de Superfície do IFES em temperaturas de 390°C, 420°C e 450°C, atmosfera gasosa contendo 77,5% N<sub>2</sub> + 2,5% CH<sub>4</sub> + 20% H<sub>2</sub>, pressão de 2,5 Torr (333 Pa) e tempos de 1, 3, 6 e 9 h. Em todas as condições de tratamento foram produzidas camadas carbonitretadas constituídas de austenita expandida ( $\gamma\text{N}+\gamma\text{C}$ ), com espessuras variando de 3,5 a 53,6  $\mu\text{m}$ . Verificou-se que para tempos de carbonitreção mais curtos, quanto maior a temperatura, maior a espessura de camada duplex de austenita expandida produzida e menor é o coeficiente de desgaste microabrasivo. A utilização de tempos de tratamentos mais longos leva ao espessamento de camada, porém ocorre uma perda de resistência ao desgaste. O menor coeficiente de desgaste ( $1,04 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ ), equivalente a um aumento de 18,7% de resistência ao desgaste em relação ao aço não tratado, assim como a máxima dureza superficial (1527 HV<sub>0,05</sub>) obtém-se quando a carbonitreção é realizada a 420°C e por 3 h. O mecanismo de desgaste abrasivo que predominou em todas as condições foi a abrasão a três corpos ou rolamento.

**Palavras chave:** Aço inoxidável austenítico AISI 304. Carbonitreção a plasma. Camada duplex de austenita expandida. Desgaste microabrasivo. Dureza.

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos são aplicados em peças ou componentes de cubas de reatores nucleares, fornos e caldeiras, e em equipamentos destinados aos mais diversos segmentos, tais como indústria de papel e celulose, química, petroquímica, automobilística, farmacêutica e alimentícia [1]. Eles apresentam alta resistência à corrosão, boa ductilidade e conformabilidade, mas possuem baixos valores de dureza e de resistência ao desgaste abrasivo, respectivamente, 220 HV0,05 e  $1,28 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/N, o que os restringe para aplicações tribológicas e triboquímicas [2, 3].

O mercado mundial atual tem exigido da comunidade científica, principalmente da engenharia de superfícies, estudos aprofundados em busca de materiais mais baratos e com propriedades melhoradas. Isso tem impulsionado o desenvolvimento de novas técnicas, ou o aperfeiçoamento das tradicionalmente utilizadas [4]. Entre essas técnicas, para aços inoxidáveis austeníticos, o tratamento termoquímico de carbonitretação a plasma se mostra promissor, em razão de produzir uma camada carbonitretada de elevada dureza e resistência ao desgaste, aliada a alta resistência à corrosão [5, 6]. Entretanto, o tratamento não pode ser conduzido em temperaturas superiores a 500°C, em virtude da precipitação de carbonetos e nitretos de cromo cuja presença na camada carbonitretada prejudica a resistência à corrosão do material [7, 8]. Durante o tratamento de carbonitretação, conduzido abaixo de 450°C por até várias dezenas de horas, na superfície do material são introduzidas espécies de nitrogênio (N) e carbono (C) a partir do plasma. Sob condições controladas, não ocorre a precipitação de nitretos nem de carbonetos, resultando em uma estrutura de camada dupla composta de uma camada enriquecida em N, designada  $\gamma$ N, localizada na parte mais externa, e outra camada enriquecida em C, designada  $\gamma$ C, situada entre a primeira camada ( $\gamma$ N) e o substrato não carbonitretado. [9]. Ambas as estruturas da camada duplex são denominadas austenita expandida ou fase S.

A camada duplex  $\gamma$ N +  $\gamma$ C gerada na superfície do aço inoxidável austenítico amplia o leque de aplicações do material, habilitando-o para aplicações em setores tais como: aeroespacial, químico, nuclear e marítimo. Os fabricantes de biomateriais também se beneficiariam devido à possibilidade de fabricação de, por exemplo, próteses articulares de alto desempenho, de longa vida útil e de custo mais acessível, o que certamente contribuiria para a melhoria da qualidade de vida dos pacientes. Particularmente, na indústria automotiva os materiais têm potencial aplicação em agulhas para regulação de pressão hidráulica, válvulas rotativas para regulação dos gases de exaustão e anéis para sistemas a diesel, entre outras.

No caso dos aços inoxidáveis austeníticos, na literatura já foram publicados diversos trabalhos de caracterização microestrutural e da dureza da monocamada  $\gamma$ N. Já no caso dos aços carbonitretados, os dados disponíveis sobre as características da camada duplex  $\gamma$ N +  $\gamma$ C são escassos. Isso motivou o presente estudo que visa contribuir com informações sobre o comportamento e a resistência ao desgaste da referida camada duplex, produzida na superfície do aço inoxidável AISI 304, em função de sua microestrutura, espessura e dureza.

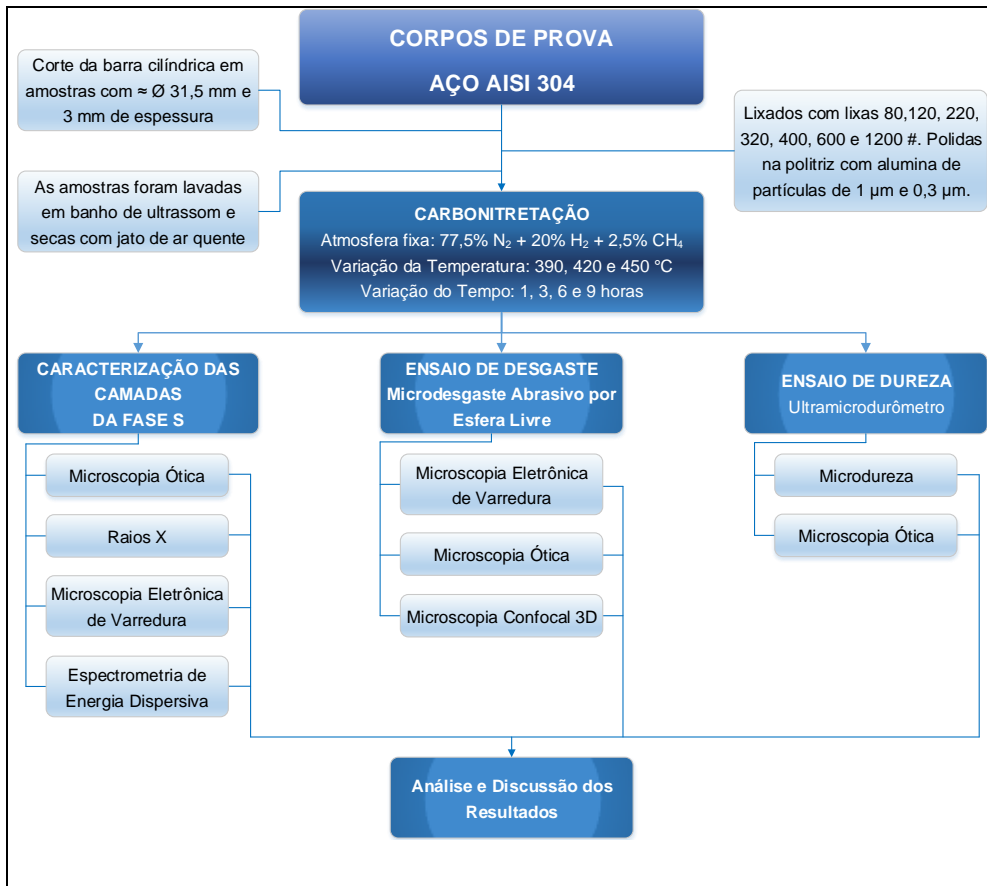
## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 CARBONITRETAÇÃO A PLASMA E MATERIAL

A partir de uma barra cilíndrica de aço inoxidável austenítico AISI 304 comercial (composição química, em% em peso: 0,05C; 18,30Cr; 8,89Ni; 1,85Mn; 0,42Si; 0,02P e balanço Fe), foram cortadas amostras sob a forma de discos cilíndricos com aproximadamente 31,5 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. Elas foram lixadas com lixas d'água de granulometria de 80 a 1200#. A cada troca de lixa, as superfícies das amostras foram lavadas em ultrassom usando banho de água destilada para eliminação de vestígios de abrasivo da lixa anterior, em seguida polidas com alumina de 1,0  $\mu$ m e 0,3  $\mu$ m, lavadas novamente em banho de ultrassom e, finalmente, secadas com ar quente.

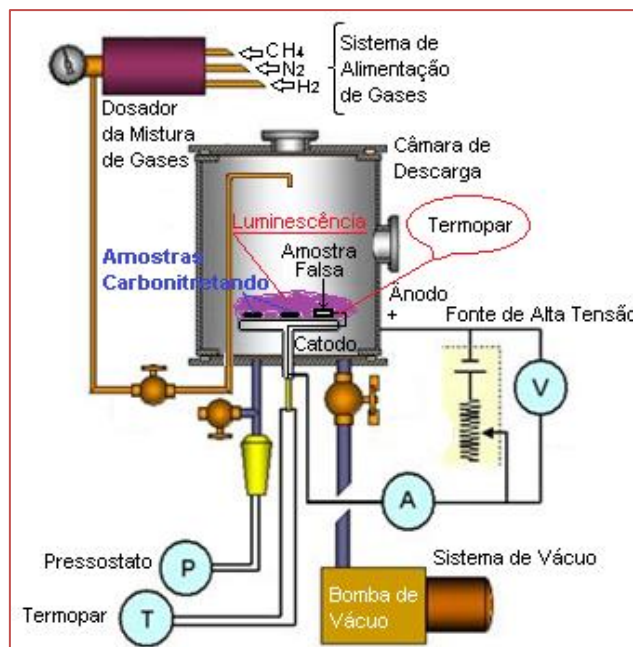
O fluxograma ilustrado na Figura 1 apresenta todas as etapas envolvidas no desenvolvimento desta pesquisa.

Figura 1 - Fluxograma das etapas da pesquisa.



A Figura 2 mostra esquematicamente o reator a plasma pulsado, pertencente ao Laboratório de Engenharia de Superfícies do IFES - campus Vitória, usado nos experimentos de carbonitreção.

Figura 2 - Ilustração esquemática do reator usado nos experimentos de carbonitreção a plasma.





Para os tratamentos de carbonitreção, as amostras do aço AISI 304 foram colocadas no interior da câmara, sob vácuo. No início do processo utilizando uma atmosfera gasosa constituída somente de H<sub>2</sub> (150 sccm = 2,5 x10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>/s) foi feita a limpeza (sputtering cleaning) da superfície. Essa etapa foi realizada em temperatura de 150°C por 30 min, sob pressão de 1,0 Torr (133 Pa). O valor inicial de TON foi de 60 µs (sendo aumentado 5 µs a cada 5 min) até que o sistema alcançasse a temperatura de 150°C, dando-se início a contagem do tempo de 30 min.

Após limpeza, foram injetados na câmara os gases de tratamento (N<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>). Para chegar na temperatura de trabalho, o controle foi realizado novamente pelo aumento dos valores de TON em intervalos de 5 min. Para todos os experimentos, a pressão foi fixada em 2,5 Torr (333 Pa). Ao final do tempo de tratamento, aguardou-se o resfriamento da câmara, ainda sob vácuo, até a temperatura ambiente e posteriormente foram retiradas as amostras. Em seguida, foram feitos os ensaios de microdesgaste para avaliar as camadas obtidas nas diferentes temperaturas e tempos.

## 2.2 TESTE DE DESGASTE MICRO ABRASIVO

Os ensaios foram realizados em equipamento de microabrasão de “esfera livre” CSM CALOWEAR foi usado para avaliar o comportamento de desgaste das superfícies carbonitretadas. Em todos os testes utilizou-se uma lama abrasiva que foi preparada com 75 g de carboneto de silício (SiC), com granulometria entre 0,5 µm e 10 µm (sendo que 80% das partículas possuem entre 1 e 5 µm), diluído em 100 ml de água destilada. Durante o experimento, o béquer com a lama foi colocado sobre o misturador com rotação de 350 rpm. A vazão do abrasivo foi fixada em três gotas a cada 5 s. Uma esfera de aço martensítico AISI 52100 medindo 25,4 mm de diâmetro foi utilizado em todos os testes. A rotação foi fixada em 150 rpm e o número de voltas de 25 a cada 10 s.

A carga normal, que foi gerada a partir do peso da esfera apoiada na amostra de teste, foi de 0,26 ± 0,02 N. Uma célula de carga com uma precisão de ± 0,005 N, a qual foi colocado sob a placa de suporte da amostra, permitido para a medição da carga normal real, minimizando os erros relacionados ao atrito da amostra / esfera que podem alterar o peso efetivo da esfera. A aplicação desta carga foi possível ajustando o ângulo da placa de suporte da amostra a aproximadamente 50°. O coeficiente de desgaste foi calculado em intervalos de: 1500, 2250, 3000, 3750, 4500, 5250, 6000 e 6750 revoluções do eixo motor, possibilitando o cálculo da distância de deslizamento, Tabela 1.

Tabela 1 - Intervalo de revolução do eixo motor (n”) x Distância de deslizamento (L).

n”	1500	2250	3000	3750	4500	5250	6000	6750
L [m]	65	97,5	130	162,5	195	227,5	260	292,5

Para cada distância de deslizamento (L), o coeficiente de desgaste microabrasivo (k) foi determinado usando a seguinte equação [15, 16]:

$$k = \frac{V}{L.F_n} = \frac{\pi.b^4}{32.L.F_n.\emptyset} \quad (1)$$

Onde V é o volume de desgaste, ∅ é o diâmetro da esfera de teste, L é a distância de deslizamento, F<sub>n</sub> é a força normal aplicada na superfície do material, e b é o diâmetro da cratera gasta produzida na superfície do material.

Foram feitas imagens tridimensionais de relevo e do perfil circunferencial de desgaste e profundidade dos sulcos obtidas a partir das superfícies das amostras após os ensaios de microdesgaste em microscópio confocal Leica DCM 3D para investigar as superfícies desgastadas.

## 2.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MEDIÇÃO DE ESPESSURA

Para observar as camadas duplex de austenita expandida perpendicularmente à superfície carbonitretada, as amostras foram cortadas e transversalmente embutidas a quente com baquelite juntamente em duas partes para minimizar os efeitos de curvatura durante a preparação metalográfica. Em seguida foram lixadas e polidas segundo o mesmo procedimento do item 2.1. Para revelar a microestrutura foi utilizada solução de água régia, composta por ácido clorídrico e ácido nítrico (75 ml de HCl e 25 ml de HNO<sub>3</sub>) como reagente. As amostras foram submersas por 20 s e imediatamente lavadas em água corrente, álcool e secadas ao ar quente. Através das imagens da seção transversal foram analisadas as microestruturas e medidas as espessuras das camadas duplex de austenita expandida usando um microscópio de luz.

## 2.4 ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises de difração de raios X foram utilizadas para identificar as fases formadas na estrutura superficial do aço carbonitretado. As análises foram realizadas em um Difratorômetro Bruker modelo D2 Phaser. Utilizou-se tubo de radiação de Cu  $\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm), monocromador de grafite, tensão de 30 kV em varredura contínua, faixa de varredura em  $2\theta$  foi de 30 a 60° com velocidade de 0,02° por 2 s, janela 0,1 mm e rotação de 60 rpm.

## 2.5 ENSAIO DE DUREZA

O ensaio realizado em ultramicrodurômetro dinâmico digital Shimadzu DHU-211S, com ciclo de carregamento/descarregamento até 50 mN durante 10 s, apresentou medidas de dureza HV, obtida pela variação da carga aplicada durante a penetração do indentador Vickers. Foi mantido um distanciamento de 10  $\mu$ m entre as medidas abaixo da superfície carbonitretada a fim de evitar interferência entre elas. Para fins estatísticos, a dispersão das medidas é representada doravante pelo desvio-padrão obtido.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As Figuras 3, 4 e 5 apresentam difratogramas de raios X obtidos na superfície do aço AISI 304 não carbonitretado e carbonitretado a plasma em diferentes temperaturas e tempos. A faixa  $2\theta$  do aço AISI 304 não tratado ilustra os picos identificados (linhas de difração estreitas), os quais referem-se aos planos (111), (200), (202), (311) e (222), e seus respectivos ângulos 43,6°, 50,8°, 74,7°, 90,7° e 96,0°, inerentes à estrutura cristalina CFC da fase austenítica (Fe  $\gamma$ ). As amostras submetidas ao tratamento de carbonitreção a plasma apresentam os picos correspondentes à camada duplex de austenita expandida ( $\gamma$ N+ $\gamma$ C), são muito largas e deslocadas para ângulos inferiores de  $2\theta$ , indicando aumento no parâmetro de rede, conforme a lei de Bragg. A introdução de grandes quantidades de nitrogênio na austenita pode atingir 40% at., o que está bem acima do limite de solubilidade da matriz CFC (10,3% at.) [10]. A ocupação dos sítios octaédricos na rede CFC aumenta com a concentração de nitrogênio. A difusividade anisotrópica de soluto intersticial [6] e a diminuição da energia de falha de empilhamento, promovida pela presença de nitrogênio [11], cria distorções elásticas da rede, cujo efeito é um alargamento dos picos de difração. A dispersão de átomos de cromo na austenita, juntamente com sua forte afinidade química com nitrogênio e carbono, contribui para a inserção do intersticial na matriz do ferro.

A carbonitreção a plasma no aço AISI 304 realizada na temperatura de 390°C apresentou somente os picos correspondentes a camada duplex de austenita expandida,  $\gamma$ N+ $\gamma$ C, de acordo com a Figura 3, o que indica que suas camadas foram produzidas livres de precipitados [12].

Figura 3 - Difratoogramas de raios X (DRX) da superfície do aço AISI 304 não tratado e carbonitretado a plasma na temperatura de 390°C, por tempos de 1 a 9 h. Radiação de Cu  $\kappa\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm).

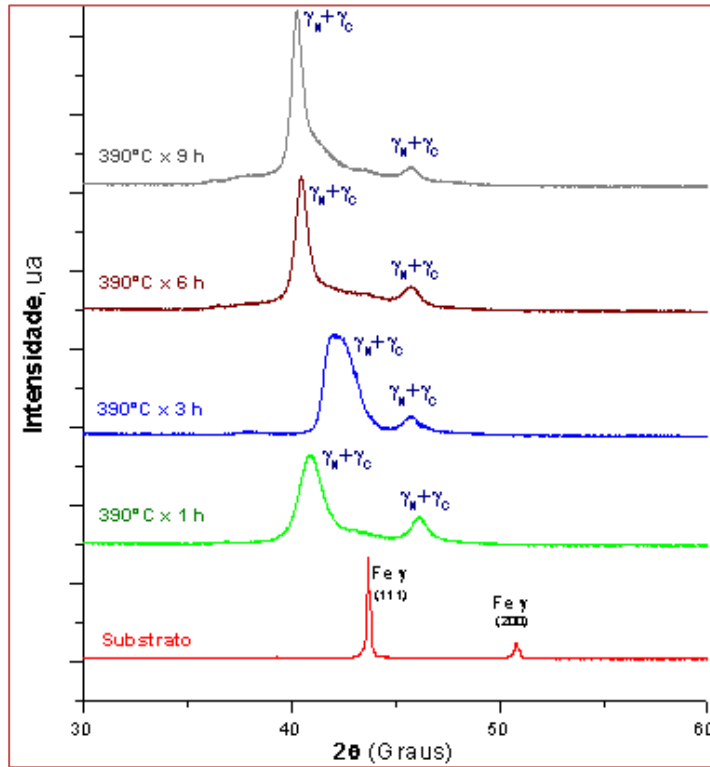
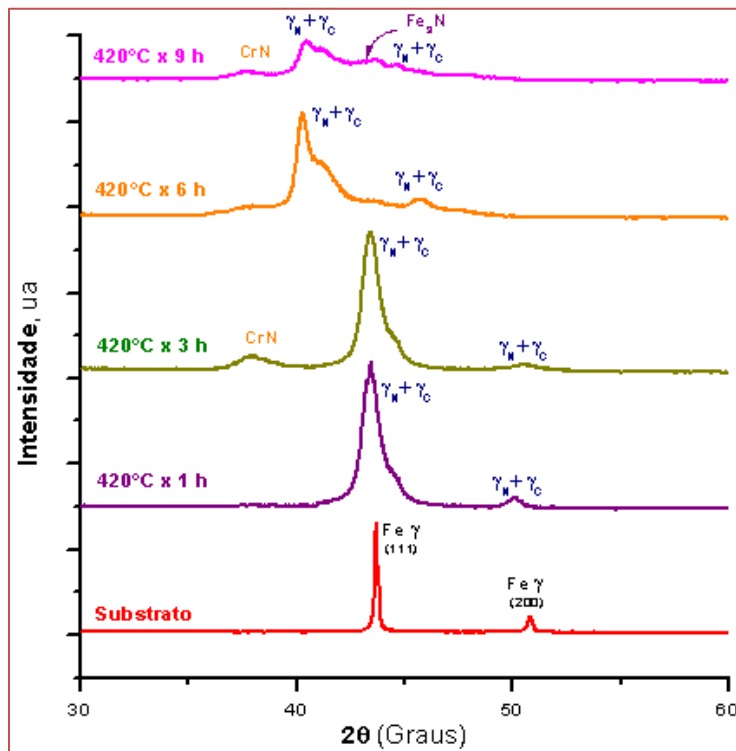


Figura 4 - Difratoogramas de raios X (DRX) da superfície do aço AISI 304 não tratado e carbonitretado a plasma na temperatura de 420°C, por tempos de 1 a 9 h. Radiação de Cu  $\kappa\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm).

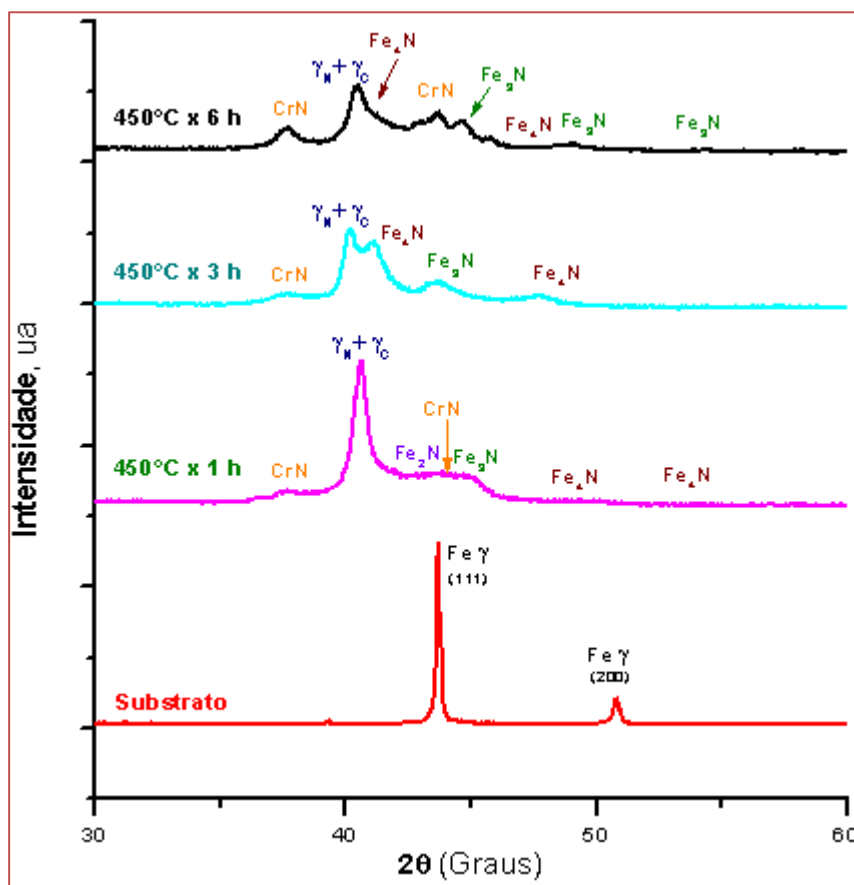


Na temperatura de tratamento de 420°C deveria se esperar somente os picos correspondentes a camada duplex de austenita expandida,  $\gamma\text{N}+\gamma\text{C}$  [12], porém nos tempos de 3 e 9 h apresentaram nitretos de ferro e de cromo, como pode ser visto pelos padrões de DRX apresentados na Figura 4.

Na temperatura de tratamento de 450°C, além dos picos relativos à fase  $\gamma\text{N}+\gamma\text{C}$ , foram identificados picos referentes às fases  $\text{Fe}_2\text{N}$  ( $\xi$ ),  $\text{Fe}_3\text{N}$  ( $\epsilon$ ),  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma'$ ) e  $\text{CrN}$ , Figura 5. À medida que a temperatura de tratamento foi elevada, maior foi o deslocamento e alargamento desses picos, provocados pela maior concentração de átomos intersticiais e aglomerados de nitretos dispersos na austenita. O aparecimento dessas novas fases foi ocasionado por um processo de decomposição parcial da camada duplex de austenita expandida ( $\gamma\text{N}+\gamma\text{C}$ ). A formação de nitretos ocorre porque a camada duplex de austenita expandida é uma fase metaestável e tende a decompor-se em fases mais estáveis quando exposta a elevadas temperaturas de tratamento.

Os corpos de prova do estudo referente a temperatura x tempo de 450°C x 9 h não foram carbonitretados uma vez que as amostras de 450°C x 1 h, 3 h e 6 h já apresentaram nitretos e também levando em conta a Figura 14 para o tempo de 9 h seria esperado a precipitação de nitretos.

Figura 5 - Difratogramas de raios X (DRX) da superfície do aço AISI 304 não tratado e carbonitretado a plasma na temperatura de 450°C, por tempos de 1 a 6 h. Radiação de  $\text{Cu } \alpha$  ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ).

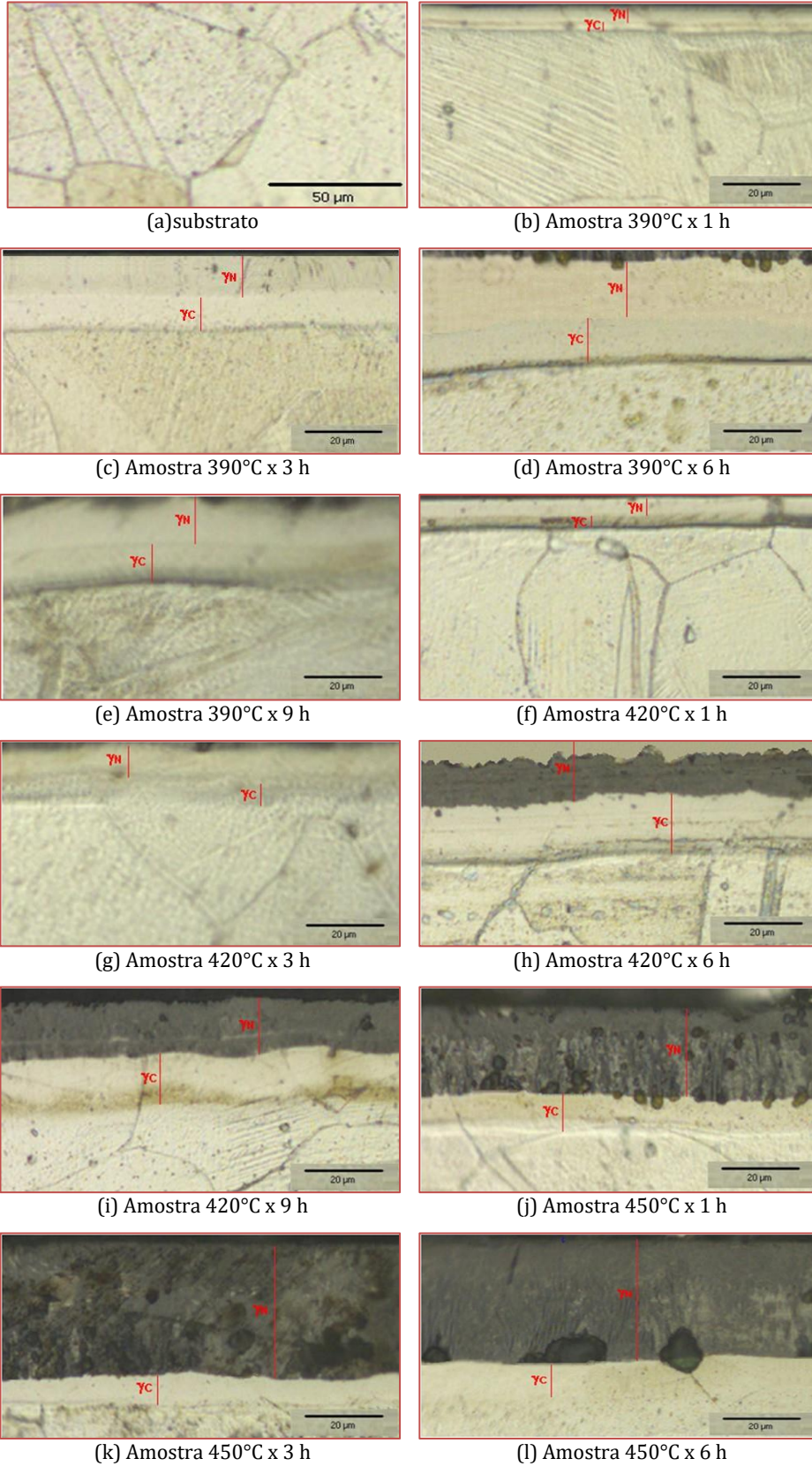


### 3.2. ESPESSURA DA CAMADA DUPLEX DE AUSTENITA EXPANDIDA

A Figura 6 apresenta o aspecto típico da secção das camadas carbonitretadas formadas nas superfícies do aço inoxidável austenítico AISI 304 após tratamentos a 390°C, 420°C e 450°C, por tempos variáveis. Observa-se que o substrato constituiu-se de uma matriz austenítica composta por grãos com morfologia poligonal, muitos deles contendo maclas de recozimento, Figura 6a. Sobre a superfície das amostras foi identificada a formação da camada carbonitretada, cuja espessura aumentou à medida que o tempo de carbonitreção se elevou nas respectivas temperaturas, que podem ser vistas na Tabela 2 (espessuras totais  $\gamma\text{N}+\gamma\text{C}$ ) das camadas carbonitretadas) e Figura 7 (gráfico da profundidade da camada em função do tempo para cada temperatura de tratamento). Observou-se também camadas duplex  $\gamma\text{N}+\gamma\text{C}$ , composta na

parte superior pela camada de austenita expandida de nitrogênio ( $\gamma_N$ ), e na região inferior, um pouco mais clara, pela camada de austenita expandida de carbono ( $\gamma_C$ ) [6, 13].

Figura 6 - Micrografias ópticas (MO) da seção transversal do aço AISI 304: não tratado e carbonitretado a plasma em diferentes temperaturas e tempos. Contraste entre as fases gerado após ataque com água régia.

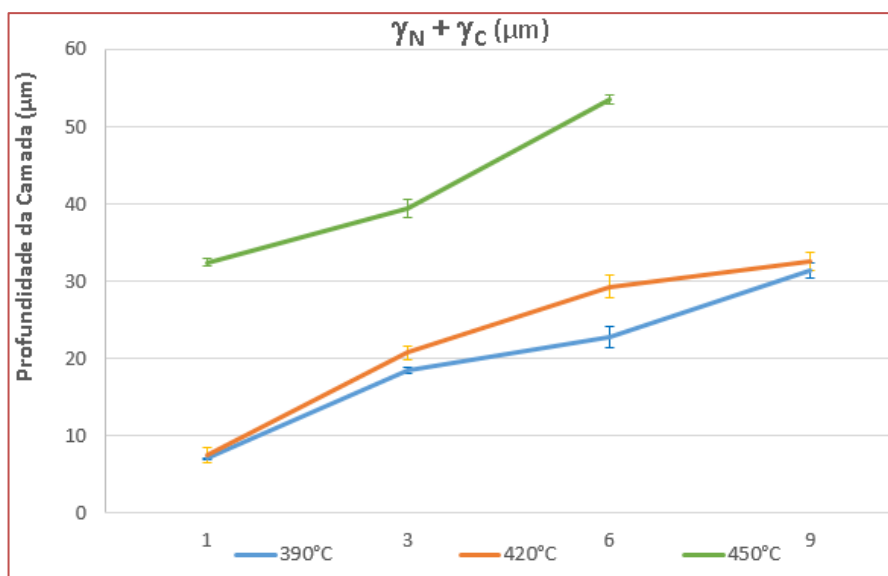


Para as amostras carbonitretadas na temperatura de 390°C, Figuras 3 e 6b-e, as camadas duplex constituídas das fases  $\gamma\text{N} + \gamma\text{C}$ , conforme análises DRX, tiveram suas espessuras aumentadas com a elevação do tempo (Figura 7). Verificou-se que essas camadas duplex são homogêneas e livres de nitretos. As camadas produzidas em baixas temperaturas são isentas de CrN, uma vez que o tempo não foi suficiente para que ocorresse a formação do precipitado [14]. Após o ataque, de acordo com estudos de Cisquini (2014) [12], as camadas mantêm-se inalteradas, o que indica maior resistência à corrosão da região tratada em relação ao substrato do aço, que é revelado.

Tabela 2 - Espessuras das camadas carbonitretadas ( $\gamma\text{N}+\gamma\text{C}$ ) obtidas nas superfícies do aço AISI 304 após carbonitreção a 390°C, 420°C e 450°C.

Temperatura [°C]	Tempo [h]	Espessura da Camada (e) ( $\mu\text{m}$ )	
		$\gamma\text{N} + \gamma\text{C}$	Desvio Padrão
390	1	7,055	0,114
390	3	18,523	0,438
390	6	22,829	1,289
390	9	31,364	0,971
420	1	7,545	1,024
420	3	20,816	0,839
420	6	29,300	1,473
420	9	32,630	1,240
450	1	32,526	0,432
450	3	39,488	1,232
450	6	53,593	0,570

Figura 7 - Profundidade da camada carbonitretada produzida no aço AISI 304 em função do tempo de carbonitreção, para temperaturas de 390°C, 420°C e 450°C.



Para a temperatura de 420°C (Figuras 6f-i), as camadas duplex  $\gamma\text{N} + \gamma\text{C}$  também tiveram suas espessuras aumentadas com o tempo de tratamento (Figura 7). No entanto, as camadas duplex formadas com o uso de tempos de 3h e 9h apresentaram nitretos em suas estruturas, o que não se verificou nas camadas obtidas com tempos de 1h e 6h, as quais são livres de nitretos conforme mostra a Figura 4.

Já para a temperatura de 450°C, Figuras 6j-l, as amostras carbonitretadas apresentaram espessuras bem maiores do que às obtidas em 390°C e 420°C e a fase rica em nitrogênio ficou bem mais espessa que a fase rica em carbono. O ataque químico revelou que houve decomposição de parte da camada  $\gamma\text{N} + \gamma\text{C}$  em nitretos (principalmente de  $\gamma\text{N}$ , pois  $\gamma\text{C}$  ficou praticamente intacta), identificados como Fe<sub>2</sub>N, Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N e CrN, na análise de difratometria de raios X (Figura 5), onde ocorreu a formação de uma camada complexa, sobre a austenita expandida. Essa camada tornou-se suscetível ao ataque do reagente devido a um severo empobrecimento de Cr na matriz austenítica provocado pela formação de CrN [15]. A análise por microscopia ótica mostrou que a formação de precipitados dispersos na camada começou nessas amostras, ocorrendo a nucleação na superfície livre da peça, como se verificou nessas micrografias.

Na Figura 7 observa-se que a variação das espessuras nas temperaturas de 390°C e 420°C não foram tão significativas, principalmente, nos tempos de 1h e 9 h.

### 3.3 RESISTÊNCIA AO DESGASTE

A Figura 8 (1) mostra a calota de desgaste formada na superfície do aço AISI 304 não tratado e sua respectiva imagem obtida por microscopia confocal 3D. Na Tabela 3 podem ser verificadas as medidas de diâmetros finais das calotas. Pela diferença de diâmetros, verifica-se claramente a diferença de desempenho entre o material não tratado e os tratados por plasma, que apresentaram menor perda de material e, conseqüentemente, maior resistência ao desgaste.

Figura 8 - (1) Calotas de desgaste produzidas na superfície do aço AISI 304 não tratado após ensaios de microdesgaste; (2) imagens obtidas por microscopia confocal 3D dessas calotas.

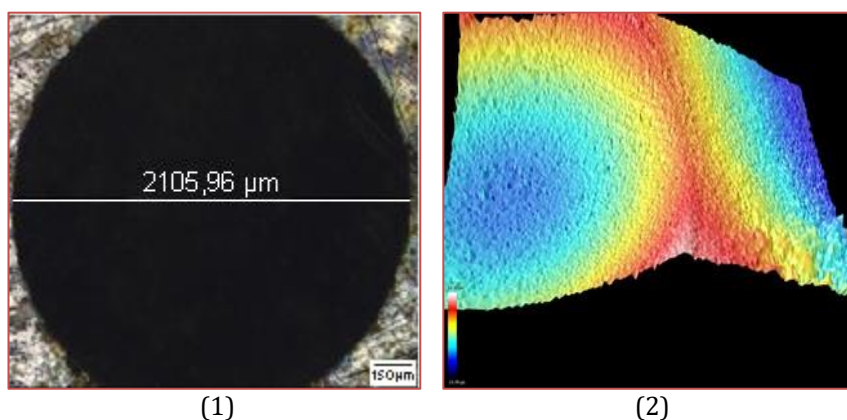
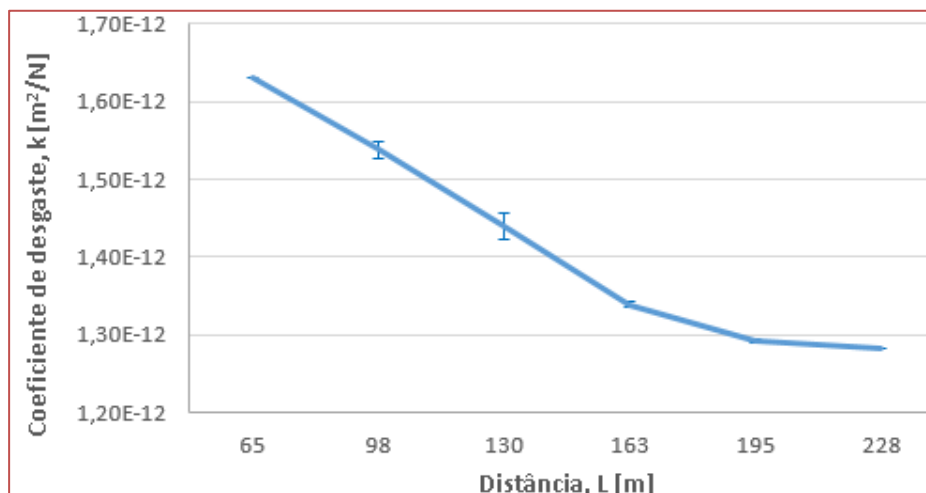


Tabela 3 – Valores de diâmetro final das calotas de desgaste produzidas nas superfícies do aço AISI 304 carbonitretado sob diferentes condições de tempo e temperatura.

Amostras		ØCalota (μm)	Desvio Padrão (μm)
Não Tratada		2.106,0	0,5
390°C	1	1.990,6	6,2
	3	1.998,7	2,5
	6	2.031,0	1,0
	9	2.099,5	2,0
420°C	1	2.027,6	0,3
	3	1.924,5	5,6
	6	1.934,5	1,7
	9	2.098,3	4,2
450°C	1	1.952,9	3,6
	3	2.065,6	0,7
	6	2.031,0	1,8

A Figura 9 apresenta a variação do coeficiente de desgaste para a amostra do aço AISI 304 não tratado em função da distância de deslizamento.

Figura 9 - Coeficiente de desgaste microabrasivo para o aço AISI 304 não tratado em função da distância percorrida.



Verificou-se que o regime permanente de desgaste, após o período de running-in, tende a se estabilizar para distâncias de deslizamento acima de 195 m. Nessas condições, ultrapassado o período de “running-in”, o coeficiente de desgaste, (k), determinado experimentalmente, foi de  $1,28 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ . Para a distância de deslizamento de 228 m, o volume de desgaste removido foi de  $7,60 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ .

Para as amostras carbonitretadas foi observado esse mesmo comportamento da curva de desgaste e, sendo assim, para o cálculo do coeficiente de desgaste médio, foram considerados os valores de coeficiente correspondentes a distâncias de deslizamento acima de 195 m.

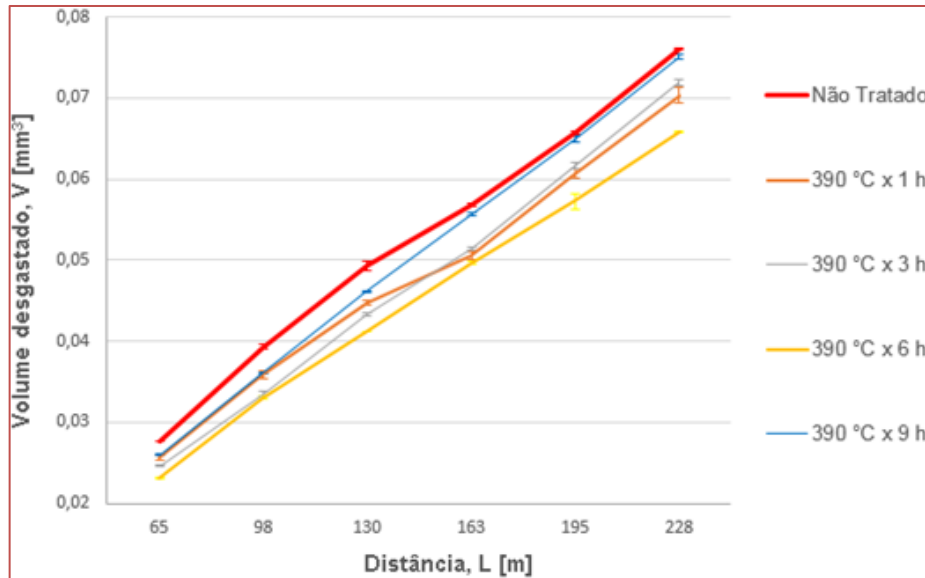
### 3.3.1 VOLUME REMOVIDO PELO DESGASTE

As Figuras 10, 11 e 12 mostram a variação do volume removido em função da distância percorrida pela esfera sobre a superfície do aço AISI 304 não tratado e carbonitretado em diferentes temperaturas e tempos. Nota-se que algumas condições de carbonitreção utilizadas promovem uma melhoria da resistência ao desgaste em relação ao material não nitretado. Verificou-se a partir das curvas de desgaste que as superfícies submetidas ao tratamento de carbonitreção a plasma em baixas temperaturas,  $420^\circ\text{C} \times 3 \text{ h}$ ,  $390^\circ\text{C} \times 6 \text{ h}$  e  $390^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ , apresentaram as maiores resistências ao desgaste, assim como o menor volume desgastado também foi obtido na carbonitreção em  $420^\circ\text{C} \times 3 \text{ h}$  ( $6,17 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ ), seguido por  $390^\circ\text{C} \times 6 \text{ h}$  ( $6,58 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ ) e depois por  $390^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$  ( $7,03 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ ). O maior valor de resistência ao desgaste da amostra tratada em  $420^\circ\text{C} \times 3 \text{ h}$  provavelmente deve-se não só a maior espessura da camada  $\gamma\text{C}$ , principal fator que contribui para o aumento de resistência de acordo com [16], mas também a maior dureza alcançada por essa camada (Figuras 17 a 19).

Para a temperatura de carbonitreção de  $390^\circ\text{C}$  verificou-se que ocorreu diminuição do volume de desgaste na amostra carbonitretada durante 1 h em relação à amostra não carbonitretada. Nesse caso, o volume de desgaste diminuiu de  $7,60 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$  para  $7,03 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ . Com o aumento do tempo de carbonitreção para 3 h a  $390^\circ\text{C}$ , a amostra carbonitretada passou a apresentar um volume de desgaste de  $7,19 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ , valor muito próximo àquele registrado para a amostra de 1 h. Na carbonitreção realizada por 6 h ocorreu aumento da resistência ao desgaste, pois verificou-se que o volume diminuiu para  $6,58 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ . Já com o acréscimo no tempo de carbonitreção para 9 h o volume de desgaste subiu para  $7,51 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ , mas todas abaixo da amostra não tratada.



Figura 10 - Variação do volume de desgaste em função da distância percorrida para o aço AISI 304 não tratado e carbonitretado a plasma na temperatura de 390°C e por tempos variáveis.



Quanto às amostras carbonitretadas na temperatura de 420°C, Figura 11, verificou-se que elas também apresentam menores volumes de desgaste frente à amostra não carbonitretada. No entanto, acréscimos no tempo de carbonitreção provocam aumento do volume de desgaste do material, obtendo-se valores próximos ao do substrato, com exceção da amostra carbonitretada por 3 h que apresentou menor volume de desgaste. Verificou-se que o volume removido aumentou para  $7,55 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ ,  $7,51 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$  e  $7,49 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$  nas amostras carbonitretadas durante 1, 6 e 9 h respectivamente, enquanto diminuiu para  $6,18 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$  para a amostra carbonitretada durante 3 h. Isso sugere que a perda de resistência ao desgaste está associada ao aparecimento de nitretos na camada duplex.

Figura 11 - Variação do volume de desgaste em função da distância percorrida para o aço AISI 304 não tratado e carbonitretado a plasma na temperatura de 420°C por tempos variáveis.

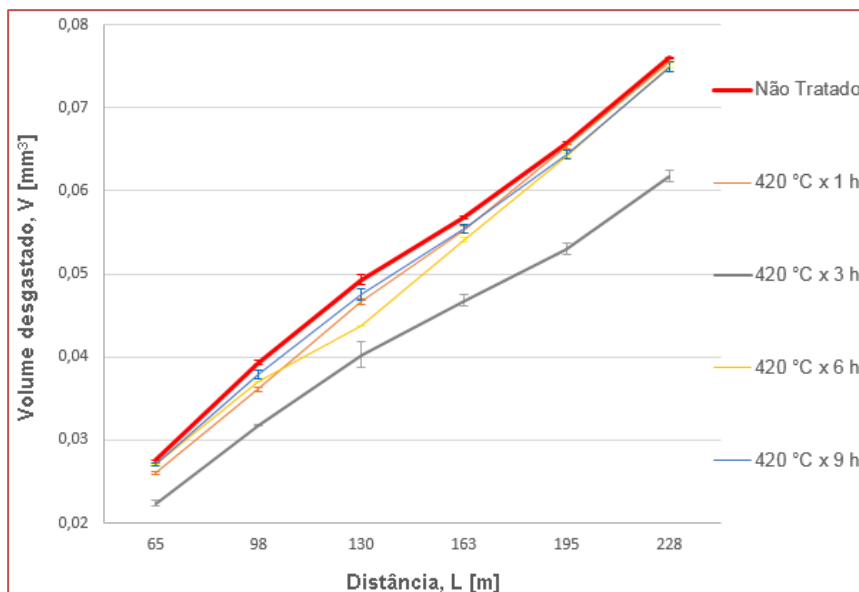
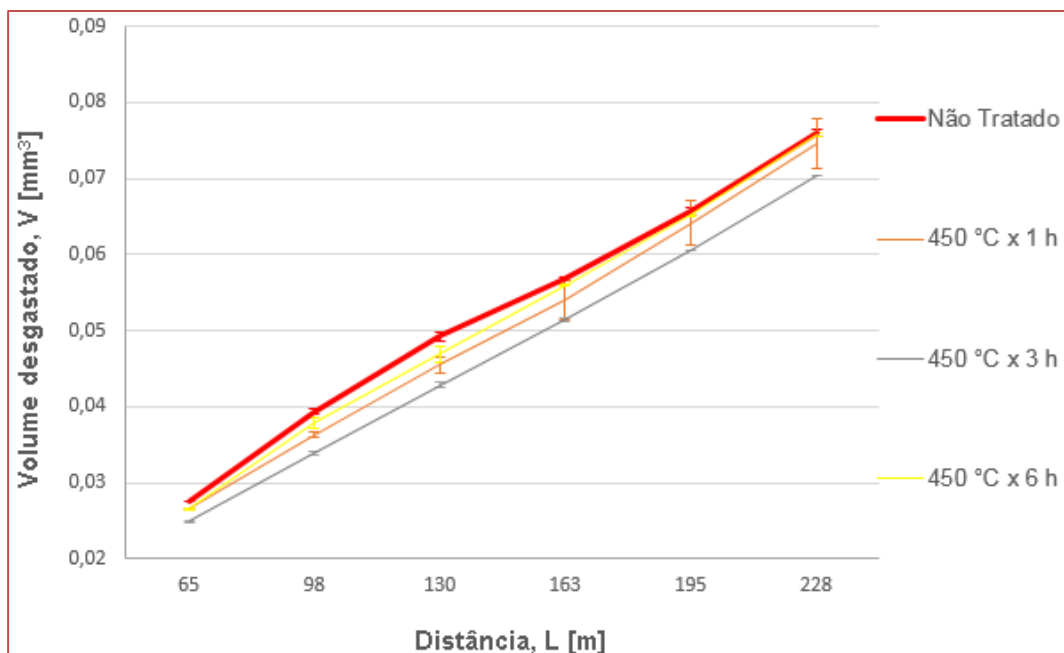


Figura 12 - Variação do volume de desgaste em função da distância percorrida para o aço AISI 304 não tratado e carbonitretado a plasma na temperatura de 450°C por tempos variáveis.



As amostras carbonitretadas na temperatura de 450°C seguiram o mesmo comportamento das carbonitretadas à 420°C. Para as amostras carbonitretadas em tempos de 1, 3 e 6 h, os valores de volume de desgaste foram  $7,46 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ ,  $7,04 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$  e  $7,57 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$  respectivamente, valores esses muito próximos daquele do material não tratado. A perda na resistência ao desgaste das camadas duplex ( $\gamma\text{N} + \gamma\text{C}$ ) deve estar associada à presença dos precipitados Fe<sub>2</sub>N, Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N e CrN, evidenciados nas análises DRX mostradas na Figura 5.

As amostras carbonitretadas obtidas a 420°C e 3 h, 390°C e 6 h, e 390°C e 1 h, apresentaram de forma geral redução de volume desgastado de material de aproximadamente 18,7%, 13,5% e 7,5% respectivamente, quando submetidas às mesmas condições de ensaio que a amostra não nitretada.

A Tabela 4 mostra os valores de volume de desgaste da calota (V), obtidos após 35 min (L = 228 m) de ensaio, e do coeficiente de desgaste (k) calculados a partir da equação (1).

Tabela 4 - Volume (V) e coeficiente de desgaste (k) do aço AISI 304 não tratado e carbonitretado a plasma em diferentes temperaturas e tempos.

Amostra	V (mm <sup>3</sup> )	DP	k (m <sup>2</sup> /N)	DP	
Não Tratada	$7,60 \times 10^{-2}$	$7,22 \times 10^{-5}$	$1,28 \times 10^{-12}$	$1,22 \times 10^{-15}$	
390°C	1	$7,03 \times 10^{-2}$	$9,17 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-12}$	$1,55 \times 10^{-14}$
	3	$7,19 \times 10^{-2}$	$3,43 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-12}$	$5,79 \times 10^{-15}$
	6	$6,58 \times 10^{-2}$	$1,29 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-12}$	$2,18 \times 10^{-15}$
	9	$7,51 \times 10^{-2}$	$2,87 \times 10^{-4}$	$1,27 \times 10^{-12}$	$4,84 \times 10^{-15}$
420°C	1	$7,55 \times 10^{-2}$	$3,74 \times 10^{-5}$	$1,27 \times 10^{-12}$	$6,31 \times 10^{-16}$
	3	$6,18 \times 10^{-2}$	$6,92 \times 10^{-4}$	$1,04 \times 10^{-12}$	$1,17 \times 10^{-14}$
	6	$7,51 \times 10^{-2}$	$2,47 \times 10^{-4}$	$1,27 \times 10^{-12}$	$4,18 \times 10^{-15}$
	9	$7,49 \times 10^{-2}$	$5,94 \times 10^{-4}$	$1,26 \times 10^{-12}$	$1,00 \times 10^{-14}$
450°C	1	$7,46 \times 10^{-2}$	$5,18 \times 10^{-4}$	$1,26 \times 10^{-12}$	$8,74 \times 10^{-15}$
	3	$7,04 \times 10^{-2}$	$8,87 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^{-12}$	$1,50 \times 10^{-15}$
	6	$7,57 \times 10^{-2}$	$2,62 \times 10^{-4}$	$1,27 \times 10^{-12}$	$4,42 \times 10^{-15}$

Da Tabela 4 infere-se que as camadas produzidas na temperatura de 390°C conferiram ao aço as maiores resistências, apesar de possuírem menores espessuras, com exceção da amostra de 390°C x 9 h. Essas amostras apresentaram baixos coeficientes de desgaste e, por consequência, as calotas formadas possuem os menores diâmetros. As camadas carbonitretadas obtidas nas temperaturas de 420°C e 450°C, apesar de apresentarem maiores espessuras, apresentaram maiores coeficientes de desgastes, com exceções das

amostras de 420°C e 3 h e 450°C e 3 h (de maiores resistências), onde se verificou a formação de calotas mais profundas e com maiores diâmetros, cujos valores ficaram próximos ao da calota formada na superfície do aço AISI 304 não tratado. Esses resultados indicam que a resistência ao desgaste abrasivo não está relacionada com a espessura da camada de austenita expandida, e sim com a sua estrutura.

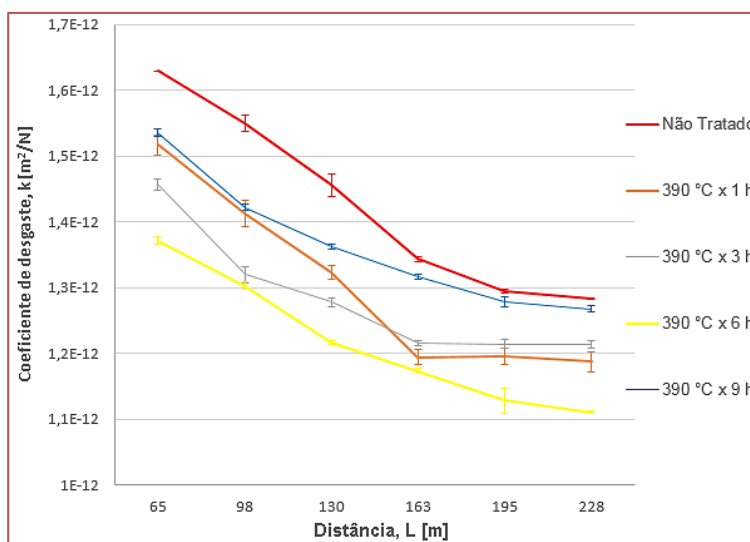
A diminuição da resistência ao desgaste das amostras tratadas em altas temperaturas, que apresentaram maior perda volumétrica, provavelmente está relacionada aos compostos que se precipitaram (nitretos). Por se tratar de partículas duras (rígidas) e frágeis, os precipitados desprendem-se com maior facilidade da superfície do material tratado. As camadas polifásicas tendem a apresentar baixa resistência à abrasão em decorrência das tensões geradas entre as diferentes fases, favorecendo a formação de trincas e, conseqüente, aumento no volume desgastado [17].

### 3.3.2 COEFICIENTE DE DESGASTE

As Figuras 13, 14 e 15 mostram a variação do coeficiente de desgaste ( $k$ ) em função da distância de deslizamento ( $L$ ) para a amostra do aço AISI 304 não tratado e carbonitretado a plasma sob diferentes condições de temperatura e tempo. Assim como verificado para o volume desgastado, pode-se também a partir das curvas de coeficiente de desgaste que as superfícies submetidas ao tratamento de carbonitreção a plasma nas temperaturas de 420°C e 3 h, 390°C e 6 h e 390°C e 1 h apresentaram maiores valores de resistências ao desgaste. O menor coeficiente de desgaste foi apresentado pela amostra carbonitretada a 420°C e 3 h ( $1,04 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ ), seguido pela amostra carbonitretada a 390°C e 6 h ( $1,11 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ ) e depois pela amostra carbonitretada a 390°C e 1 h ( $1,19 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ ), após 35 min de ensaio ( $L = 228 \text{ m}$ ). Todas as superfícies carbonitretadas apresentaram coeficiente de desgaste menores que o da matriz não tratada ( $1,28 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ ), porém algumas muito próximas da mesma, conforme Figura 13 a 15 e Tabela 4.

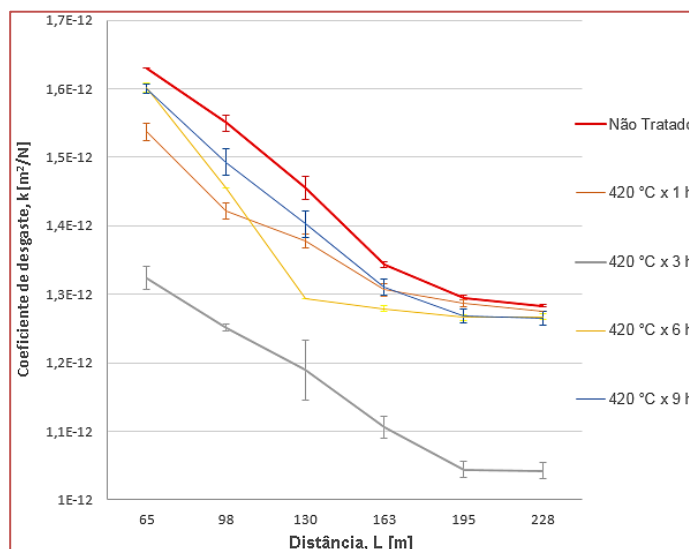
Com relação aos valores de coeficiente de desgaste das amostras carbonitretadas na menor temperatura, 390°C, pode-se inferir que eles variam com o tempo de carbonitreção da seguinte forma: são menores para a amostras carbonitretadas durante 1 e 6 h e maiores para as amostras de 3 e 9 h. De maneira geral, ocorre uma melhora crescente da resistência ao desgaste até o tempo máximo de tratamento (6 h), Figura 13. Por ser uma temperatura mais baixa, a diminuição na resistência provavelmente ocorreu em tempos mais longos, pois em baixas temperaturas, o tempo requerido para o início da precipitação é maior devido à estabilidade do nitrogênio em solução sólida, atribuída ao alto teor de cromo e sua forte ligação com o nitrogênio, e à baixa mobilidade do cromo nessa temperatura (390°C).

Figura 13 - Variação do coeficiente de desgaste ( $k$ ) em função da distância percorrida para o aço AISI 304 não tratado e carbonitretado a plasma na temperatura de 390°C e por diferentes tempos.



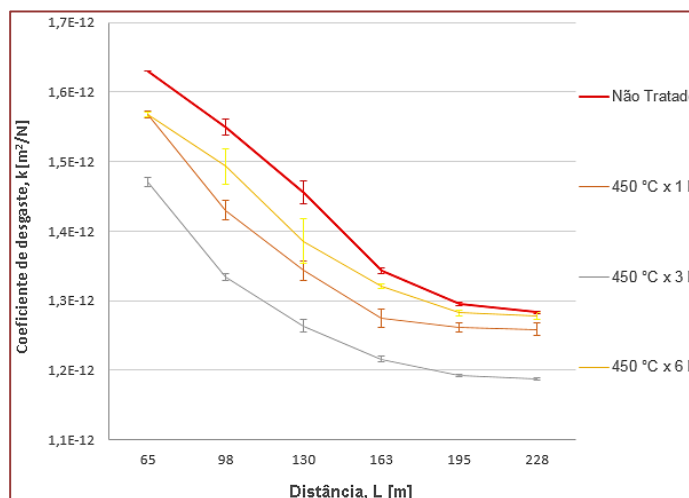
Quanto às amostras carbonitretadas na temperatura de 420°C, aqui também verificou-se que todas as amostras apresentaram coeficientes de desgaste menores que o da matriz do aço não tratado, sendo que as tratadas após 1 e 9 h apresentaram os menores valores de resistência ao desgaste, enquanto aquelas tratadas por 3 e 6 h apresentaram valores maiores de resistência ao desgaste. Nesse caso, a amostra obtida após carbonitretação a 420°C e 3 h ( $1,04 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ ) foi a que apresentou o menor coeficiente de desgaste e consequentemente a maior resistência ao desgaste.

Figura 14 - Variação do coeficiente de desgaste (k) em função da distância percorrida para o aço AISI 304 não tratado e carbonitretado a plasma na temperatura de 420°C e por tempos variáveis.



Para a carbonitretação realizada a 450°C, apenas a amostra carbonitretada por 3 h não apresentou coeficiente de desgaste muito próximo ao do substrato, conforme mostra a Figura 15. As análises DRX mostradas na Figura 5 detectaram a presença de precipitados do tipo Fe<sub>2</sub>N, Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N e CrN em todas as amostras.

Figura 15 - Variação do coeficiente de desgaste (k) em função da distância percorrida para o aço AISI 304 não tratado e carbonitretado a plasma na temperatura de 450°C e por tempos variáveis.



De acordo com Varano et al. (2006) [18], fases secundárias como nitretos e carbonetos, apresentam partículas relativamente duras e podem exercer uma grande influência no comportamento de desgaste. Tais partículas quando arrancadas no ensaio passam a atuar como terceiro corpo no sistema tribológico, o que eleva a taxa de desgaste.

De acordo com Edenhofer (1974) [17], outro fator que deve ser levado em consideração é que camadas polifásicas possuem diferentes tensões entre as fases presentes. As tensões são oriundas do crescimento e formação das mesmas. Altos níveis de tensões compressivas entre as diferentes fases podem dar origem a trincas, fragilizando a estrutura da camada e, em consequência, a resistência ao desgaste. O aumento da temperatura de tratamento não só aumenta a espessura da zona de difusão, como também favorece a formação da camada branca e de tais precipitados.

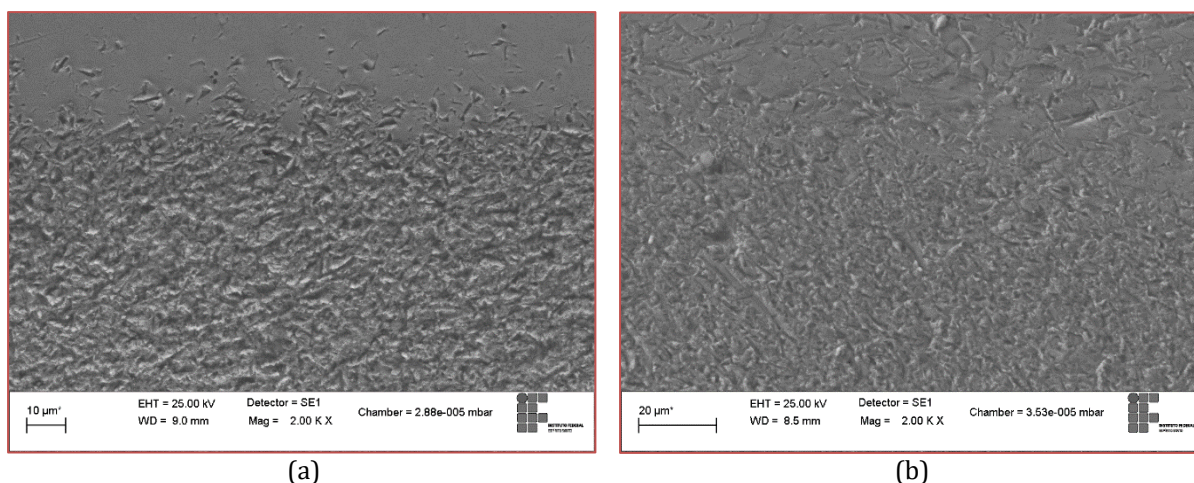
Segundo Tier et. al. (2002) [19], durante a nitretação o nitrogênio desestabiliza os carbonetos de liga para formar nitretos. Desta forma, durante a formação dos nitretos, ocorre a substituição do carbono pelo nitrogênio. Em altas temperaturas, o carbono que é liberado possui mobilidade suficiente para migrar para os contornos de grãos e precipitar como ferrita. No entanto, com a diminuição da temperatura, ocorre uma diminuição do coeficiente de difusão do carbono no Fe- $\alpha$  e ao mesmo tempo aumento da energia necessária para a nucleação da ferrita.

As camadas carbonitretadas, obtidas em temperaturas iguais ou acima de 450°C, apresentaram maiores quantidades de precipitados, o que afetou adversamente o comportamento do desgaste.

### 3.3.3 MECANISMOS DE DESGASTE MICROABRASIVO

As Figuras 16(a e b) mostram detalhes das regiões desgastadas das bordas de contato com a esfera. Em ambos os casos, observa-se a presença de indentações, o que indica que o rolamento foi o mecanismo de desgaste dominante. Na região interfacial, durante ensaio, ocorreu um acúmulo de partículas do abrasivo desde o início do contato até a extremidade da calota. O abrasivo rola na região de interface uma vez que o mesmo não está aderido à esfera de ensaio. De acordo com Marques et al. (2011), nessa região as partículas do abrasivo, soltas ao serem prensadas pela esfera, geram deformações ocasionando múltiplas indentações sem direção preferencial. Assim, essas deformações oriundas do processo de movimentação das partículas abrasivas define o tipo de desgaste que prevaleceu na formação da calota que foi por rolamento.

Figura 16 - (a) Detalhe da borda da calota de desgaste do substrato do aço AISI 304. (b) Detalhe da borda da calota de desgaste do aço carbonitretado (2000x).



### 3.4 VARIAÇÃO DA DUREZA COM AS DIFERENTES TEMPERATURAS E TEMPOS DE CARBONITRETAÇÃO

Os resultados de dureza, Figuras 17 a 19 e Tabelas 5 a 7, mostram que as camadas formadas após os tratamentos de carbonitretação produzem um considerável aumento no nível de dureza superficial do aço AISI 304. Em relação à matriz, todas as amostras apresentaram valores superiores de dureza. Além da

formação de compostos, isso ocorre devido à supersaturação da superfície do material com os intersticiais nitrogênio e carbono, que se difundem através da estrutura cristalina do material, gerando grandes tensões residuais de compressão associadas a defeitos de falhas, promovendo um maior endurecimento na superfície do aço carbonitretado. A dureza superficial após tratamento pode se tornar de 3 até 7 vezes maior que a do material não tratado. A amostra de 420°C e 3 h apresentou a maior dureza (1527 HV0,05). A variação de dureza pode estar associada à heterogeneidade das camadas formadas, dado que as espessuras das camadas duplex e a distribuição dos nitretos ao longo dela na temperatura de 450°C não foram uniformes. De acordo com Casteletti et al. (2010) [20], a queda na dureza das amostras carbonitretadas indica a ocorrência de decomposição da austenita expandida localizada, o que resulta em uma microestrutura tipo lamelar composta por ferrita e nitreto de cromo cúbico.

Os resultados de dureza se mostram superiores aos gerados nos estudos realizados por Barcelos (2014) [21] e Casteletti et al. (2010) [20], porém, as variações entre os resultados dos três estudos possivelmente ocorreram em função do tipo de tratamento realizado, da influência da camada de austenita expandida nos ensaios de dureza, das variações dos processos (temperatura, composição gasosa e pressão) usada em cada estudo, tornando-se difícil a comparação entre eles.

Para a temperatura de 390°C as amostras carbonitretadas apresentaram valores de dureza superiores a 855 HV0,05, Figura 17. Nota-se que a dureza na superfície (topo) aumenta com o tempo de carbonitreção, sendo que o valor máximo é alcançado com um tempo de 3 h de tratamento (1076 HV0,05). A partir daí, no entanto, é verificada uma ligeira queda na dureza com o aumento do tempo de tratamento.

Figura 17 - Perfis de dureza (HV0,05) das camadas carbonitretadas produzidas no aço AISI 304 após carbonitreção a 390°C por tempos de 1 a 9 h.

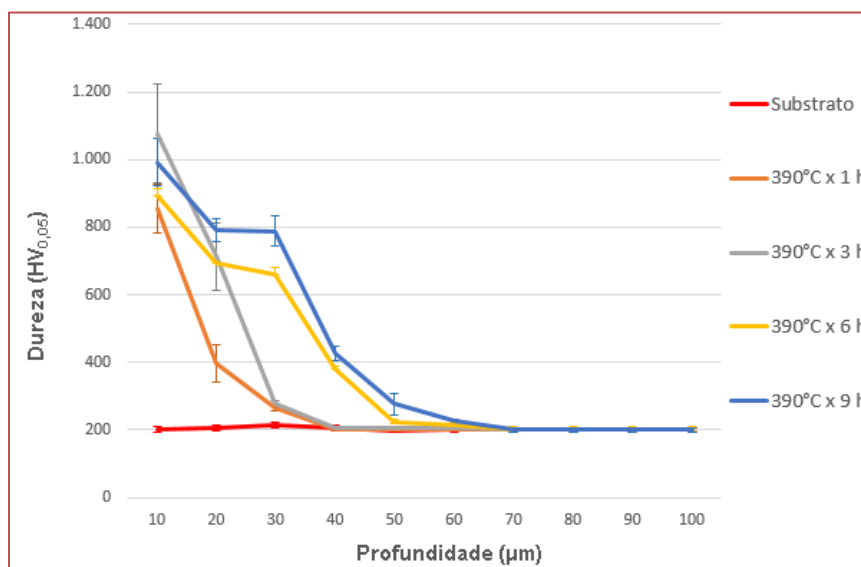


Tabela 5 – Comparação do perfil de dureza HV0,05 do aço AISI 304 não carbonitretado com os do mesmo material carbonitretado a 390°C e por tempos de 1,6 e 9 h.

e	Substrato		390°C x 1 h		390°C x 3 h		390°C x 6 h		390°C x 9 h	
	(µm)	HV0,05	DP	HV0,05	DP	HV0,05	DP	HV0,05	DP	HV0,05
10	202	8	855	71	1.076	247	895	19	992	70
20	206	8	398	54	713	111	695	2	793	34
30	214	8	264	5	279	9	659	21	789	44
40	206	8	202	4	206	5	380	10	425	22
50	200	8	202	4	206	5	221	10	277	33
60	200	8	202	4	206	5	214	10	226	6

Para a temperatura de 420°C, os valores de dureza são superiores a 890 HV0,05, Figura 18. Assim como na temperatura de 390°C, aqui também pode-se verificar o aumento da dureza com o tempo de tratamento. Da mesma forma, a dureza máxima é alcançada até 3 h de tratamento (1527 HV0,05). Verifica-se uma ligeira queda na dureza com o aumento do tempo de tratamento. Este fenômeno pode ser explicado pelo engrossamento das partículas precipitadas. Segundo Tier et. al. (2002) [19], com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento, a quantidade e tamanho dos precipitados aumentam, elevando o valor da dureza superficial. Contudo, depois de certo tempo de tratamento, os precipitados alcançam um valor crítico que resulta na máxima dureza. Excedendo esse tempo de tratamento, a dureza diminui devido ao adicional aumento do tamanho das partículas precipitadas.

Figura 18 - Perfis de dureza (HV0,05) das camadas carbonitretadas produzidas no aço AISI 304 após carbonitreção a 420°C por tempos de 1 a 9 h.

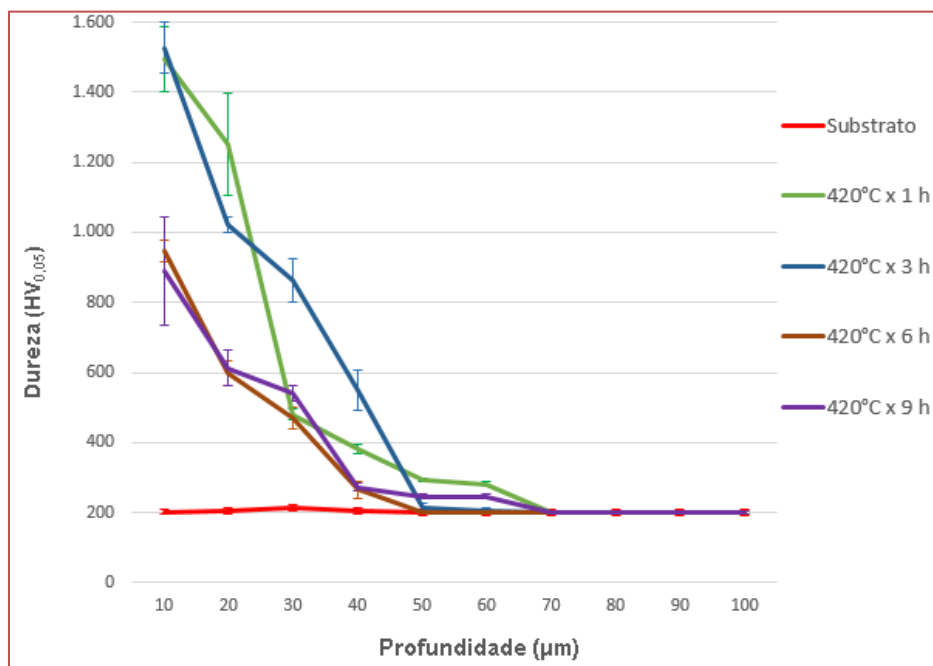


Tabela 6 - Comparação do perfil de dureza HV0,05 do aço AISI 304 não carbonitretado com os do mesmo material carbonitretado a 420°C e por tempos de 1,6 e 9 h

e (µm)	Substrato		420°C x 1 h		420°C x 3 h		420°C x 6 h		420°C x 9 h	
	HV0,05	DP	HV0,05	DP	HV0,05	DP	HV0,05	DP	HV0,05	DP
10	202	8	1.494	94	1.527	71	947	30	890	253
20	206	8	1.251	174	1.022	20	599	34	613	53
30	214	8	480	16	863	61	469	32	540	22
40	206	8	382	14	548	56	265	24	271	11
50	200	8	293	5	214	11	200	5	247	8
60	200	8	282	5	206	6	200	5	247	5

Já para as amostras carbonitretadas na temperatura de 450°C, os perfis de dureza apresentaram um comportamento anômalo, conforme mostra a Figura 19.

Verifica-se que os valores de dureza das camadas, medidos próximas a superfície, são semelhantes ao do substrato (em torno de 220 HV0,05). Nas micrografias das camadas carbonitretadas, observou-se a presença de nitretos, provavelmente provenientes da decomposição de parte da camada  $\gamma\text{N}+\gamma\text{C}$ , principalmente de  $\gamma\text{N}$ , pois  $\gamma\text{C}$  ficou praticamente intacta). A presença dessas fases foi confirmada nas análises de DRX. Devido à suposta decomposição da camada duplex, houve a formação de uma camada

complexa mais espessa, composta também de nitretos frágeis, devido ao contraste observado por microscopia óptica. A nucleação dessas fases provavelmente começou a partir da superfície livre da peça, região onde há maior concentração de nitrogênio, e foi crescendo em direção ao substrato.

As morfologias das camadas duplex são bastante semelhantes às aquelas observadas em camadas de nitretos investigadas por Totten et al., (2012) [22], Mitchell et al., (2003) [23] e Xu et al., (2000) [24]. Através das análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de lâminas finas e análise por difração de elétrons de área selecionada (SAED) esses autores sugeriram que essas colônias são oriundas da decomposição localizada da austenita expandida e mostraram uma microestrutura tipicamente lamelar composta por ferrita e nitretos de cromo CFC. Este mecanismo de decomposição provavelmente é controlado pela difusão atômica do cromo na austenita que é mais lenta na carbonitretação em 450°C do que em menores temperaturas. Assim, regiões ricas em cromo seriam mais propensas a transformações, onde a precipitação de CrN reduziria drasticamente a estabilidade da austenita promovida pelo intersticial (N é considerado um muito forte formador de austenita). Evidências na decomposição da austenita expandida também são observadas nas regiões dos contornos de grão. A ocorrência de decomposição de  $\gamma$ N é associada à micro segregação de estabilizadores de ferrita (Cr, Mo) e depleção de um estabilizador de austenita (Ni) em regiões localizadas da camada de austenita expandida. Assim, aqui justificam-se os baixos valores de dureza encontrados para as camadas  $\gamma$ N produzidas a 450°C.

Vale ressaltar que os valores de dureza medidos nas camadas obtidas a 450°C foram encontrados exclusivamente nas camadas  $\gamma$ N decompostas, ou seja, possíveis locais onde estava presente  $\gamma$ N não se decompuseram.

Figura 19 - Perfis de dureza (HV<sub>0,05</sub>) das camadas carbonitretadas produzidas no aço AISI 304 após carbonitretação a 450°C por tempos de 1 a 6 h.

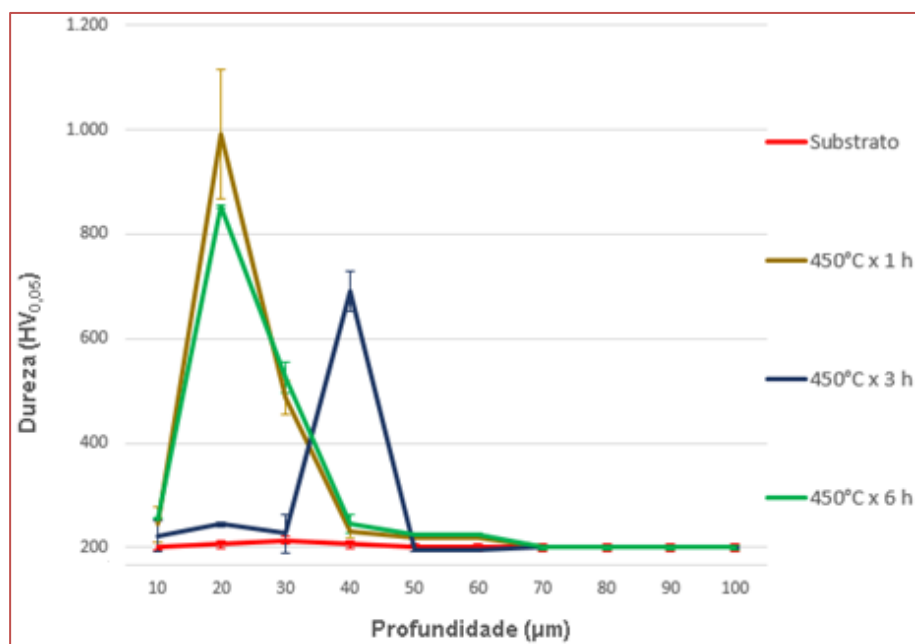




Tabela 7 - Comparação do perfil de dureza HV0,05 do aço AISI 304 não carbonitretado com os do mesmo material carbonitretado a 450°C e por tempos de 1,3 e 6 h

e ( $\mu\text{m}$ )	Substrato		450°C x 1 h		450°C x 3 h		450°C x 6 h	
	HV0,05	DP	HV0,05	DP	HV0,05	DP	HV0,05	DP
10	202	8	244	35	221	29	255	1
20	206	8	992	185	245	4	852	3
30	214	8	487	33	226	36	526	29
40	206	8	231	13	691	38	245	17
50	200	8	219	4	196	3	224	4
60	200	8	219	4	196	2	224	4

#### 4. CONCLUSÕES

(1) Nessa pesquisa mostrou-se que a formação de uma camada duplex de austenita expandida ( $\gamma\text{N}+\gamma\text{C}$ ), isenta de compostos (nitretos ou carbonitretos), produzida pelo tratamento termoquímico de carbonitreção a plasma, é fator determinante para conferir ao aço inoxidável austenítico AISI 304 alta resistência ao desgaste microabrasivo. Os tratamentos conduzidos sob diferentes temperaturas e tempos conduzem a grandes mudanças microestruturais e morfológicas das camadas formadas, implicando diretamente nas propriedades mecânicas e características tribológicas do material. Altas temperaturas de tratamento provocam aumento de espessuras das camadas e a partir de 450°C a decomposição da camada duplex e formação de compostos como Fe<sub>2</sub>N, Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N e CrN que causam queda nos valores de dureza e resistência ao desgaste.

(2) A espessura da camada duplex produzida na superfície do aço inoxidável AISI 304 aumenta com o tempo e a temperatura de tratamento. Para tempos de carbonitreção mais curtos, quanto maior a temperatura, maior a espessura de camada produzida e maior é o coeficiente de desgaste microabrasivo do material. Para tempos mais longos, quanto maior a temperatura de tratamento, maior a espessura da camada duplex. No entanto, o aumento da temperatura promove uma redução na resistência ao desgaste, o que está associado à decomposição da fase S e precipitação de nitretos de cromo.

(3) Uma melhoria significativa dos valores de dureza e resistência ao desgaste microabrasivo em relação ao substrato foi promovida em todas as condições de carbonitreção do aço AISI 304 devido a formação de camada duplex de austenita expandida em sua superfície. O melhor resultado obtido para a amostra carbonitretada a 420°C e 3 h que apresentou o menor coeficiente de desgaste ( $1,04 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ ), equivalente a um aumento de 18,7% devido a sua maior dureza superficial (1527 HV0,05), 3 a 7 vezes superior. Já o substrato não carbonitretado possui o maior coeficiente de desgaste ( $1,28 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ ) em razão da sua baixa dureza ( $\approx 220 \text{ HV0,05}$ ). Essa melhoria de propriedades ocorre em consequência da alteração do mecanismo de desgaste, devido à presença do carbono em solução sólida na subcamada de  $\gamma\text{C}$ .

(4) Nas condições de ensaio de microabrasão aqui usadas, tanto as amostras não carbonitretadas quanto as carbonitretadas apresentaram múltiplas indentações, típicas de desgaste abrasivo a três corpos ou rolamento.

(5) As camadas duplex obtidas na temperatura de 450°C possuem em sua estrutura as fases ferrita (Fe- $\alpha$ ) e nitreto de cromo (CrN). No entanto, elas não foram evidenciadas nas análises DRX devido a suas pequenas frações volumétricas. Tanto o Fe- $\alpha$  quanto o CrN provavelmente resultaram da decomposição da camada duplex  $\gamma\text{N}+\gamma\text{C}$ . Nos casos onde se verificou a decomposição, os valores de dureza determinados próximo às superfícies ficaram idênticos aos do substrato não carbonitretado.

## REFERÊNCIAS

- [1] American Society For Metals, 2000, Material Park: Ohio, ASM international.
- [2] F.S. Chen, C.N. Chang, Surf. Coat. Tech., 2003, 9-18.
- [3] Dong, Int. Mater. Rev. 55 (2010) 65-98.
- [4] R.F. Reis, P.C. Borges, V. Pandolfo, Revista Matéria 18 (2013), 1525-1540.
- [5] E. Menthe, et al., Surf. Coat. Tech. 74-75 (2000), 412-416.
- [6] J.P. Rivière, et al., Surf. Coat. Tech. 201 (2007), 8210-8214.
- [7] K. Venkatesan, et al., Corrosion, 53 (7) (1997), 507-515.
- [8] W. Liang, et al., Surf. Coat. Tech. 130 (2000), 304-308.
- [9] Lee, Surf. Coat. Tech. (2009), 669-674.
- [10] V. Raghavan, J. Phase Equilib. 18 (1997), 158-172.
- [11] X. Xu, et al., Metallurg. Mater. Trans. A 31<sup>a</sup> (2000), 1193-1199.
- [12] P. Cisquini, Influence of plasma nitrocarburized parameters on the corrosion and wear resistance of AISI 304 steel, Master Dissertation (in Portuguese), IFES (2014), Vitória, ES, Brazil.
- [13] C. Blawert, et al., Surf. Coat. Tech. 128-129 (2000), 219-225.
- [14] A.W. Bowen, G.M. Leak, Metallurgical Transactions 1 (1970), 1695-1700.
- [15] S. Thaiwatthana, et al., Surface Engineering 18 (2002), 433-437.
- [16] R.I. Trezona, D. N. Allsopp, I.M. Hutchings, Wear 225 (1999) 205-214.
- [17] B. Edenhofer, Heat Treatment of Metals 1 (1974), 23-28.
- [18] R. Varano, et al., Engineering in Medicine 220 (2006), 145-159.
- [19] M.A. Tier, et al., Surf. Modif. Tech., 2002, 225-231.
- [20] L.C. Casteletti, et al., INOX: Engenharia de Superfície, 2010, 144.
- [21] M.A. Barcelos, Plasma carburizing of austenitic stainless steel AISI 304, Master Dissertation (in Portuguese), IFES (2014), Vitória, ES, Brazil.
- [22] G.E. Totten, et al., Journal of ASTM International 9 (2012), 01-11.
- [23] D.R.G. Mitchell, et al., Surf. Coatings Tech. 165 (2003), 107-118.
- [24] X.L. Xu, et al., Surf. Coat. Tech. 132 (2000), 270-274.

# Capítulo 13

*Estudo do efeito de um tratamento térmico a 150°C por 4 horas sobre a resistência mecânica de uma liga Al-0,05% Cu-[0,35-0,45]% Fe-0,22% Zr*

*Mauro Ângelo Oliveira de Alfaia*

*Gregory de Oliveira Miranda*

*Carlos Vinícius de Paes Santos*

*Aécio de Jesus Monteiro dos Santos*

*Natália Luiza Abucater Brum*

*José Maria do Vele Quaresma*

*Whellisson da Silva Dias*

**Resumo:** Estudos mostram que as propriedades dos cabos elétricos são fortemente influenciadas pela forma de exposição às intempéries. O presente trabalho visa avaliar os efeitos do tratamento térmico sobre uma liga Al-0,05%Cu-[0,35-0,45]%Fe-0,22%Zr. Para tanto, a liga fundida foi vazada em um molde do tipo coquilha metálica em formato “U”. Após o desmolde, os lingotes obtidos passaram pelos processos mecânicos de corte e torneamento de 22 a 18 mm. Uma parte das amostras foi laminada a frio para os diâmetros 4,0; 3,8; 3,0 e 2,7 mm. Outra parte do material foi tratada termicamente a 150°C por 4 (quatro) horas e resfriada em água, para que pudesse então transformar-se em fios nos diâmetros já citados. Posteriormente, os dois conjuntos de amostras tiveram suas condutividades elétricas medidas e em seguida foram ensaiados à tração. Para um melhor entendimento dos resultados, foram analisadas no MEV as superfícies de fratura geradas na tração do diâmetro de melhor desempenho, antes e após o tratamento térmico. Percebeu-se que o tratamento térmico aplicado promoveu aumento no limite de resistência à tração.

**Palavra chave:** Zircônio; Tratamento Térmico; Partícula de Segunda Fase

## 1 INTRODUÇÃO

O consumo de energia é um dos principais indicadores do desenvolvimento econômico e do nível de qualidade de vida de qualquer sociedade. Nas últimas décadas, a demanda por energia elétrica vem crescendo a cada ano. Estudos realizados pela Empresa de Pesquisas Energéticas revelam que a demanda brasileira deverá crescer a uma taxa média de 4,8% ao ano, saindo de um patamar de consumo total de 456,5 mil GWh no ano de 2010 para 730,1 mil GWh até 2020 (EPE, 2014).

Com tal crescente no consumo de energia elétrica, problemas como o aumento da temperatura nos cabos das linhas de transmissão têm ocorrido, tendo como principal consequência o comprometimento de suas propriedades mecânicas.

Diante disso, tem sido feito incessantes estudos que objetivam a elaboração de um material termorresistente que degrade o mínimo suas propriedades frente ao Efeito Joule, uma vez que a temperatura do condutor é o parâmetro fundamental na operação de uma linha aérea de transmissão. Um condutor termorresistente TAL (liga de alumínio termorresistente) pode transportar 50% mais energia que os cabos tradicionais CAA (Cabo de Al com Alma de Aço), o que o condiciona como ideal para a construção de novas linhas ou recapacitação de linhas sobrecarregadas (CAVALCANTE, 2006).

Dentro desse contexto, este trabalho se propõe a acrescentar nova parcela de conhecimento à literatura específica, proveniente de um estudo que visa o melhoramento de ligas de alumínio termorresistentes utilizadas na produção de cabos para transmissão e distribuição de energia elétrica.

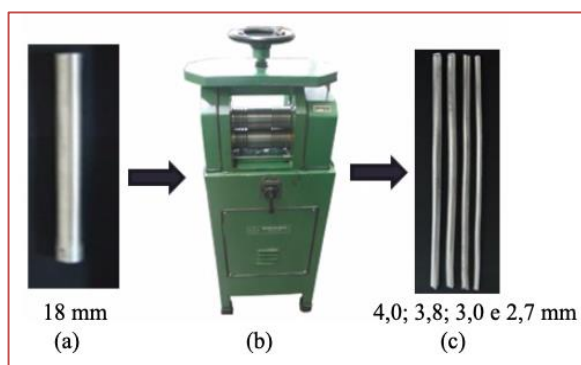
## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A liga foi elaborada com os elementos na proporção Al-0,05%Cu-[0,35-0,45]%Fe-0,22%Zr. Para tanto, efetuou-se o cálculo estequiométrico dos componentes da liga, seguido do corte do lingote de alumínio e dos outros elementos que compõem a liga. Depois de feita a medição das massas dos elementos, os mesmos foram levados em um cadinho de carvão de silício para um forno do tipo MUFLA à 810°C onde se deu a fundição. Parte do metal líquido foi coletada como amostra testemunho para análise da composição e a outra parte foi vazada num molde em coquilha metálica em formato “U” com 22 mm de diâmetro.

Com a confirmação dos elementos de liga e seus teores na composição química, o metal solidificado na coquilha foi desmoldado e as duas “pernas” do lingote foram serradas e usinadas de um diâmetro de 22 mm para 18,0 mm, sendo que uma delas foi levada a um tratamento térmico a 150°C por um tempo de 4 horas (TT150°C/4h). Foram serradas secções transversais dos lingotes sem tratamento e TT150°C/4h e levadas a um microscópio óptico para terem suas macroestruturas analisadas.

Para a obtenção dos corpos de prova, as duas pernas do lingote (de ambos os históricos térmicos) foram laminadas a frio até os diâmetros de 4,0 mm, 3,8 mm, 3,0 mm e 2,7 mm - os quais são amplamente utilizados na indústria de condutores elétricos - em um laminador duo elétrico de secção circular de diferentes diâmetros, tendo-se com isso dois lotes de corpos de prova, um sem (STT) e outro tratado termicamente, como pode ser visto na Fig. 1.

Figura 1 – (a) Lingote após o desmolde, (b) laminador usado na produção dos corpos de prova e (c) copos de provas nos 4 diâmetros.



Com os corpos de prova fabricados, foram feitas as aferições das resistências elétricas, utilizando-se para tanto uma ponte de Kelvin e tomando-se como referencia a norma NBR 5118 e NBR 6814. Com os resultados de resistência elétrica, pode-se obter a resistividade elétrica, que é fornecida através da Eq. [1], obtida na norma NBR 6815.

$$R_v = \rho_c \cdot A \quad (1)$$

Os resultados de resistividade elétrica obtidos foram transformados em condutividade elétrica (IACS), “International Annealed Cooper Standard”, utilizando-se a Eq. [2].

$$\varphi = \frac{\rho_{Cu}}{\rho_{Al}} \quad (2)$$

Após as caracterizações elétricas, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de tração para que fosse avaliado o limite de resistência à tração (LRT). As superfícies das fraturas geradas no rompimento dos corpos de prova foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Com tal análise microestrutural pôde se obter imagens de partículas de segunda fase presentes na matriz do material e das microcavidades geradas na fratura.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão expostos e discutidos nesta secção da pesquisa, os resultados advindos da aferição da análise química, bem como da condutividade elétrica e do ensaio de tração para a liga Al-0,05%Cu-[0,35-0,45]%Fe-0,22%Zr STT e TT150°C/4h.

#### 3.1. ANÁLISE QUÍMICA

A Tabela 1 apresenta a composição em percentual de peso dos elementos para as liga desejada (Al-0,05%Cu-[0,35-0,45]%Fe-0,22%Zr) e os valores obtidos na análise química. É importante ressaltar que foram feitas 7 análises para se obter as médias química dos teores.

Tabela 1 - Composição química da liga de alumínio após a solidificação.

Teores	Elementos de liga (%p)		
	Cu	Fe	Zr
Almejados	0,05	[0,35 - 0,45]	0,22
Obtidos	0,048	0,383	0,218
Desvio Padrão ( $\sigma$ )	0,0045	0,031	0,00018

Os resultados da composição química do material produzido, conforme apresentado na Tab. 1, indicam que não houve grandes flutuações nos valores obtidos. Portanto, as composições químicas obtidas estão de acordo com o escopo deste trabalho.

#### 3.2. MACROESTRUTURA DA LIGA

A Figura 1(a) representa a liga STT e a Fig.1(b) representa a mesma liga, porém TT150°C/4h. Ressalta-se que as imagens foram reveladas através de ataque químico, utilizando-se o reagente Keller 2%.

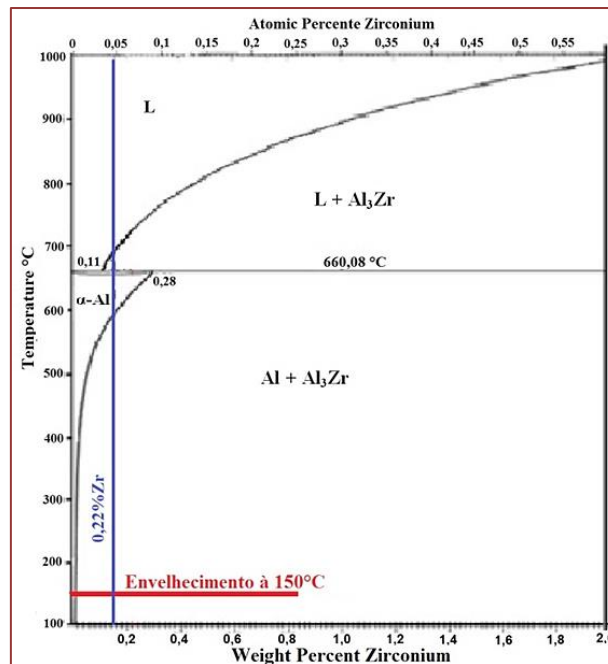
Figura 2 – (a) e (b) Macrografia da liga Al-0,05%Cu-[0,35-0,45]% Fe-0,22% Zr STT e TT 150°C/4h, respectivamente.



O tratamento térmico a 150°C por 4 horas proporcionou certa instabilidade interna, o que gerou evidentes mudanças estruturais, ensejando na formação de grãos colunares levemente adelgaçados caracterizando o refinamento dos grãos.

De acordo com parte do diagrama Al-Zr (Fig. 2), assumindo a faixa de concentração hipoperitética de zircônio (22%) e a velocidade moderada de solidificação da liga nesta pesquisa, as transformações peritética são suprimidas e, o que se tem logo após a solidificação do material é uma estrutura na forma de solução sólida Al- $\alpha$ , Fig. 1[a].

Figura 3 - Diagrama Al-Zr (Adaptado de HANDBOOK ASM METALS).

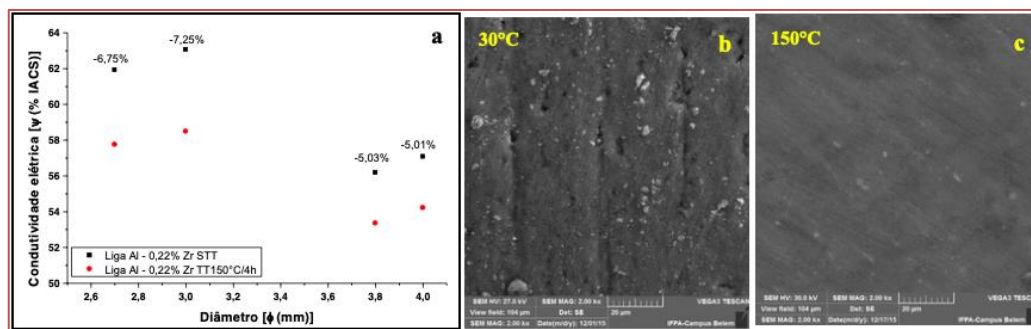


Knipling (2007) afirma que um tratamento térmico posterior a temperatura que atinja a região bifásica no estado sólido do diagrama Al-Zr (Al+Al<sub>3</sub>Zr), como à 150°C indicado na Fig. 3, possivelmente enseje na formação de partículas de segunda fase do tipo trialuminetos Al<sub>3</sub>Zr. Portanto, é provável que estas partículas sejam responsáveis pelas mutações no aspecto dos grãos colunares da liga quando submetido ao tratamento térmico, da Fig. 1[b]. Dias (2016) já mostrara em seus resultados tais efeitos na estrutura da liga desta pesquisa, quando a submeteu a um tratamento térmico a 150°C por 2 horas.

### 3.2. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA LIGA

O gráfico da Figura 2 expõe os resultados obtidos de condutividade elétrica da liga em estudo para os diâmetros 2,7; 3,0; 3,8 e 4,0 mm nas condições STT e TT150°C/4h.

Figura 4 – (a) Resultados da condutividade elétrica da liga Al-0,22%Zr STT e TT150°C/4h; (b) e (c) partículas de segunda fase nas condições STT e TT150°C/4h, respectivamente.



Percebe-se na Fig. 3(a) que o TT150°C/4h causou decréscimos nos valores de condutividade elétrica, como pode ser visto nos pontos em vermelhos na mesma figura. Este comportamento elétrico do material deve-se provavelmente a presença do trialumineto Al<sub>3</sub>Zr formado como resultado do tratamento térmico. Com isso, os trialuminetos mostram-se como materiais refratários, dificultando o livre fluxo dos elétrons.

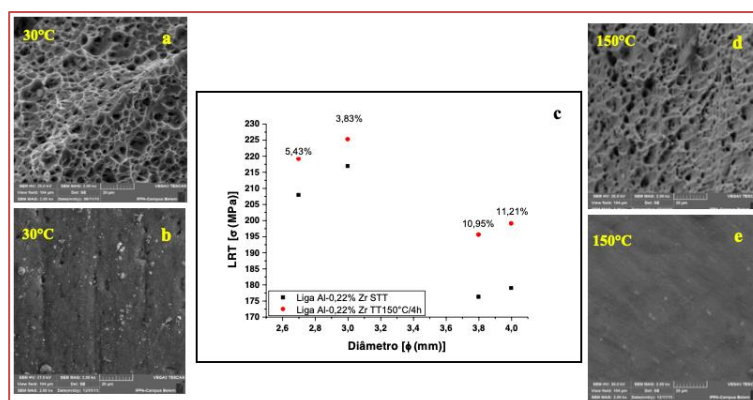
Na Figura 3 têm-se as imagens dos aspectos microestruturais das partículas de segunda fase presentes no material, nas condições STT (Fig. 3(b)) e TT150°C/4h (Fig. 3(c)). A Fig. 3(b) apresenta partículas grosseiras em solução sólida dispersas e, na Fig. 3(c) percebe-se partículas precipitadas e dispersas de tal sorte na matriz de alumínio que vem a promover maiores barreiras ao fluxo dos elétrons.

Ressalta-se que o diâmetro de 3,0 mm apresentou o melhor desempenho na condutividade elétrica, nas condições STT e TT150°C/4h. O desempenho deste diâmetro já havia sido notado nos estudos de Fernandes (2015), Kamizono (2012) e Kamizono (2014), que associam este comportamento ao fenômeno da recuperação dinâmica do material, que tem por característica a restauração parcial de algumas propriedades do material encruado, como a condutividade elétrica.

### 3.3. LIMITE DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO DA LIGA

Com os resultados obtidos no ensaio de tração, foi construído o gráfico da Fig. 4 (c) que mostra os valores de LRT para cada um dos diâmetros dos fios fabricados com a liga Al-0,05%Cu-[0,35-0,45]%Fe-0,22%Zr nas condições STT e TT150°C/4h. Foi anexada a mesma Fig. a imagens das partículas de segunda fase presente na matriz do material, Fig. 4 (b) e (e). Estas partículas exercem forte influência na formação das microcavidades geradas na fratura, imagem (a) e (d) da Fig. 4.

Figura 4 - Correlação dos resultados: (a) e (d) microcavidade STT e TT150°C/4h, respectivamente; (c) LRT; (b) e (e) partícula de segunda fase STT e TT150°C/4h, respectivamente.



A Fig. 4 (c) mostra, em pontos vermelhos, que o TT150°C/4h resultou em incrementos no LRT do material, com destaque para o diâmetro de 3,0 mm. Usando de argumentos já citados, pode-se atribuir a esse

aumento resistência mecânica a formação dos trialuminetos  $Al_3Zr$  promovida pelo tratamento térmico. Belov (2009) afirma de estes trialuminetos dificultam fortemente o movimento das discordâncias, tornando o efeito do encruamento mais acentuado.

Dias (2016), aplicou um tratamento térmico com uma temperatura de  $150^{\circ}C$  por um tempo de 2 horas na mesma liga desta pesquisa. Este autor observou obteve resultados semelhantes aos obtidos nesta pesquisa, ou seja, ganhos de LRT após o envelhecimento, atingindo valor máximo de 219,76 MPa, confrontando com o máximo de 225,17 MPa desta pesquisa.

Correlacionando os resultados de LRT com parâmetros estruturais tais com partículas de segunda fase e as microcavidades geradas na fratura, é possível uma melhor compreensão dos fatores implicantes na variação da resistência do material.

A Fig. 4(b) mostra partículas de segunda fase dispersas de tal modo que tenha propiciado, no momento da fratura, a formação de microcavidades com distribuição homogênea (Fig. 4(a)), o que conduz a ideia de pequena ancoragem ao deslocamento das discordâncias, e uma consequente fratura com pouca resistência.

Já a imagem da Fig. 4(e), onde se submeteu o material ao tratamento térmico, apresenta partículas de segunda fase (provavelmente trialuminetos do tipo  $Al_3Zr$ ) com dispersão de tal sorte a promoverem na fratura microcavidades rasas e de menores diâmetros, quando comparado às microcavidades da condição STT. Este aspecto de microcavidades nos remete a ideia de maiores obstáculos ao movimento das discordâncias, conduzindo o material a uma fratura de maior resistência. As mudanças nos parâmetros estruturais citados podem justificar o ganho no LRT com o tratamento térmico.

#### 4 CONCLUSÃO

O tratamento térmico a  $150^{\circ}C$  por 4 horas promoveu a formação de grãos colunares levemente adelgaçados caracterizando o refinamento dos grãos.

Sobre a condutividade elétrica, após o tratamento térmico ocorreram perdas de condutividade elétrica, quando comparado com a liga que não passou pelo tratamento. Este fato se dá, provavelmente, devido à presença de trialuminetos, que dificultam a passagem dos elétrons, diminuindo assim a condutividade.

Avaliando o LRT, nota-se que a liga STT apresentou LRT menor quando comparada com a liga CTT, isto conduz a ideia de que o tratamento térmico ocasionou melhora no LRT devido a precipitação de trialuminetos de Zr.

O diâmetro de 3,0 mm para a liga do presente estudo teria a melhor aplicabilidade na indústria, isso porque o mesmo apresentou o maior limite de resistência mecânica e maior condutividade elétrica entre todos os diâmetros estudados.

#### REFERÊNCIAS

- [1] BELOV, N. A., ALABIN, A.N. and A. Yu. PROKHOROV. The Influence that a Zirconium Additive has on the Strength and Electrical Resistance of Cold-Rolled Aluminum Sheets; Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2009, Vol. 50, No. 4, pp. 357–362.
- [2] DIAS, W. S. Análise da influência do tratamento térmico na liga Al-0,05%Cu- [0,35 -0,45]%Fe modificada com dois teores de zircônio solidificada em coquilha metálica. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Pará, programa de pós-graduação em engenharia mecânica, Belém, 2016.
- [3] FERNANDES, E. A. Análise do Comportamento Termofísico, Mecânico e Estrutural da Liga Al-0,05%Cu- [0,35 -0,45]%Fe Modificada com Teores de Zircônio Solidificada Unidirecionalmente. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Pará. Belém, 2015.
- [4] KAMIZONO, K. A. Estudo do efeito da adição de silício sobre propriedades mecânicas e elétricas de fios para transmissão e distribuição de energia elétrica da liga Al-0,05%Cu-[0,24-0,28]%Fe-0,22%(Zr,Ti). Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Pará. Belém, 2012.
- [5] KAMIZONO, K. A. Caracterização elétrica e mecânica da liga al-cu-fe-si modificada com os diferentes teores de ni para aplicação na fabricação de fios e cabos para transmissão e distribuição de energia elétrica. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Pará. Belém, 2014.
- [6] KNIPLING, K. E.; DUNAND, D. C.; SEIDMAN, D. N. Nucleation and precipitation strengthening in dilute Al-Ti and Al-Zr alloys. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 38A, n. 10, p. 2552-2563, set. 2007.



# Capítulo 14

## *Dimensionamento em pilares de seção I mistos de aço e concreto em via computacional*

*Cristiane Caroline Campos Lopes*

*Caroline Martins Calisto*

*Rafaela de Carvalho Saar*

*Hisashi Inoue*

**Resumo:** O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de um programa em linguagem C++ que tem por objetivo dimensionar pilares I mistos de aço e concreto com seção de aço totalmente envolvido por concreto. A formulação utilizada nesse programa se baseia nas expressões presentes no Anexo P da NBR 8800:2008-Projeto de estruturas de aço e de estruturas mistas de aço e concreto de edifícios. O programa obtém os valores da força axial de compressão resistente e os momentos resistentes de cálculo além de verificar a interação entre o concreto e o perfil de aço, o fator de contribuição do aço e índice de esbeltes. Os resultados foram comparados a uma solução analítica. Estes ao serem comparados com os resultados do programa desenvolvido mostram ser numericamente coincidentes. Dessa forma é possível concluir que o programa dimensiona pilares I mistos de aço e concreto com seção de aço totalmente envolvido por concreto.

**Palavras-chave:** pilares mistos, aço, concreto, ABNT NBR 8800:2008, linguagem C++.

## 1 INTRODUÇÃO

As primeiras construções mistas nos Estados Unidos ocorreram em 1894, sendo elas uma ponte e um edifício. Tais construções adotaram os sistemas mistos, sendo vigas mistas revestidas por concreto, como solução para proteção da estrutura de aço contra corrosão e incêndio. 4

A interação entre os dois materiais que constituem os elementos mistos, concreto e aço, ocorre através de meio mecânicos por meio de conectores, mossas e ressalto, através do atrito ou ainda pela aderência e repartição de cargas. 2

O pilar misto é composto por um ou mais perfis de aço e o concreto, que pode ser armado ou não. Esse tipo de elemento estrutural pode estar solicitado à flexo-compressão ou à compressão. 5

## 2 OBJETIVO

O objetivo principal desse trabalho é desenvolver um programa que dimensione e verifique pilares mistos completamente envolvidos por concreto.

## 3 PILARES MISTOS

No século XIX surgiu a ideia do trabalho em conjunto dos perfis de aço com o concreto, todavia a única maneira de determinar a resistência do elemento era por meio de ensaios. 7

O EUROCODE 4 é um código europeu e foi o primeiro que abordou elementos estruturais mistos. Posteriormente, o anexo B da norma brasileira NBR 14323:1999 contém o dimensionamento dos pilares mistos em temperatura ambiente. 5

Pilares mistos são estruturas solicitadas à compressão pura ou flexo-compressão, essas estruturas podem ser constituídas de perfis de aço envolvidos por concreto ou por perfis de aço preenchidos com concreto. Suas seções transversais podem ser classificadas como: totalmente revestidas por concreto, parcialmente revestidas por concreto e preenchidas por concreto. 8

Os pilares mistos revestidos podem ser constituídos por um ou mais perfis, podendo ser laminados, soldados ou formados a frio. Nos pilares mistos revestidos é recomendável a utilização de uma armadura, essa armadura possui a função de evitar a expansão lateral do concreto como também prevenir a desagregação do concreto que reveste o elemento de aço. 4

## 4 FATORES QUE INFLUENCIAM NA RESISTENCIA DO PILAR MISTO

### 4.1 ADERÊNCIA

A transferência dos esforços entre o aço e o concreto é feita através de três parcelas que constituem a aderência, sendo elas: aderência química, mecânica e atrito. A aderência química é quebrada pelo excesso de deslocamentos relativos e o atrito está ligado às dimensões da área de interação entre o concreto e aço e a força aplicada. 4

### 4.2 CONFINAMENTO DO CONCRETO

Nos pilares revestidos, alvo desse estudo, podemos classifica-las em três regiões: região sem confinamento do concreto na parte externa dos estribos, região onde o concreto está parcialmente confinado na parte interna dos estribos e região onde o concreto está totalmente confinado. 4

MIRZA(1989) apud FIGUEIREDO (1998) em seus estudos concluiu que o confinamento gera benefícios na resistência do pilar revestido, sendo esse efeito mais evidente em pilares curtos e com menor excentricidade. 4

### 4.3 RESISTÊNCIA DO CONCRETO

SHAKIR\_KHALIL (1992) apud FIGUEIREDO (1998) em seus estudos ressalta que a resistência do pilar aumenta quanto em sua construção é adotado concreto de maior resistência à compressão e esse efeito é mais importante em pilares curtos e com limite de escoamento menor. 4

Eixo de Inércia

Segundo BASU & SURYANARAYANA (1982) apud FIGUEIREDO (1998) as solicitações de ruptura à flexão das estruturas são maiores no eixo de maior inércia do que para o eixo de menor inércia, sendo esse efeito maior para pilares mais esbeltos e com menor recobrimento.

### 4.4 EXCENTRICIDADE

BASU & SURYANARAYANA (1982) apud FIGUEIREDO (1998) conclui que a maior excentricidade resulta em uma menor carga de ruptura e esses efeitos são menos expressivos em pilares com menos restrições nas extremidades, maior recobrimento, menor altura e quando a flexão é imposta sobre o eixo de menor inércia.

### 4.5 NORMA

Existem seis entidades regulamentadoras que normatizam os pilares mistos de aço e concreto: European Committee for Standardization, American Institute of Steel Construction (AISC), American Concrete Institute (ACI), British Standard Institute (BSI), Architecture Institute of Japan (AIJ) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

O dimensionamento de pilares mistos segundo a norma brasileira baseia-se em dois modelos. O Modelo I tem sua base na norma americana ANSI/AISC (2005) "Specification for Structural Steel Buildings". Já o Modelo II tem como base a norma europeia Eurocode 4: "Design of composite steel and concrete structures – Part 1-1: General rules and rules for buildings" (2004).

### 4.6 DIMENSIONAMENTO

Primeiramente, o dimensionamento dos pilares mistos só era realizado em temperaturas ambientes e era baseado na ABNT NBR 14323:1999 – "Dimensionamento de estruturas de aço em situação de incêndio". Posteriormente publicou-se a ABNT NBR 8800:2008, na qual o dimensionamento aborda o dimensionamento de pilares mistos à temperatura ambiente. 7

Para a aplicação dos métodos de dimensionamento aplicados nesse trabalho certas hipóteses e limitações devem ser atendidas. Dentre tais limitações é possível listar: interação completa entre o perfil de aço e o concreto que o envolve, concreto possui densidade normal, seções duplamente simétricas, relação entre a maior e a menor dimensão externa da seção é inferior a 5, o fator de contribuição do aço tem seus valores limitados entre 0,2 e 0,9, a maior esbeltez relativa do pilar inferior a 2, devem existir armaduras longitudinais e transversais que garantam a integridade do concreto, as armaduras longitudinais só serão consideradas na resistência da seção se possuírem área entre 0,3% e 4% da área do concreto, o dimensionamento das armaduras devem seguir as recomendações da NBR 6118, o recobrimento do perfil deve ser o maior entre os valores:  $e \geq 0,3d \geq c_y \geq b_f/6$  ou 40 mm para y e  $e \geq 0,4b_f \geq c_x \geq b_f/6$  ou 40 mm para x. 6

O valor limite de resistência de cálculo ao cisalhamento para os pilares totalmente revestidos é de 0,6 MPa. Além disso, pode-se utilizar maior porcentagem de armadura longitudinal para proteger contra incêndio, porém esse acréscimo de armadura não é contabilizado no dimensionamento. 3,7

Outra característica de aplicabilidade dessa norma é que o perfil de aço deve resistir às cargas antes do concreto atingir 75% da resistência característica à compressão quando a concretagem for realizada com o pilar já montado. 7

A fim de não ocorrer instabilidade local do perfil de aço os perfis totalmente revestidos com seção I, a seguinte condição deve ser atendida.7

$$\frac{b_f}{t_f} \leq 1,49 \sqrt{\frac{E}{f_{yk}}} \quad (A)$$

$b_f$  - largura da mesa do perfil;

$t_f$  - espessura da mesa do perfil;

$E$  - módulo de elasticidade do aço;

$f_{yk}$  - resistência característica ao escoamento do aço do perfil.

#### 4.7 PROPRIEDADES DOS PILARES MISTOS

##### Módulo de Elasticidade do Concreto

No dimensionamento dos pilares mistos é necessário que seja feita uma redução no módulo de elasticidade do concreto  $E_c$ , para que seja levada em consideração a retração e a fluência do mesmo, como a seguir:

$$E_{c,red} = \frac{E_c}{1 + 0,6\varphi} \quad (B)$$

Sendo:

$\varphi$  - coeficiente de fluência do concreto, sendo tomado igual a 2,5 para seções envolvidas totalmente por concreto.

##### Rigidez Efetiva da Seção Mista

a) Rigidez efetiva à compressão axial

$$(EI)_e = E_a A_e + E_{c,red} A_c + E_s A_s \quad (C)$$

b) Rigidez efetiva à flexão

$$(EI)_e = E_a I_a + 0,6 E_{c,red} I_c + E_s I_s \quad (D)$$

Sendo:

$E_a$  - módulo de elasticidade do aço do perfil;  $E_{c,red}$  - módulo de elasticidade reduzido do concreto;  $E_s$  - módulo de elasticidade da armadura;  $A_a$  - área da seção do perfil;  $A_c$  - área do concreto não fissurado;  $A_s$  - área da armadura;  $I_a$  - momento de inércia da seção do perfil;  $I_c$  - momento de inércia do concreto não fissurado;  $I_s$  - momento de inércia da armadura.

##### Resistência de cálculo da seção

A resistência de cálculo da seção será determinada levando em consideração a plastificação total por força axial de compressão e a plastificação total por momento fletor.

A plastificação total por força axial de compressão será calculada por:

$$N_{pl,Rd} = A_a \left( \frac{f_y}{1,1} \right) + A_c \left( \frac{\alpha f_{ck}}{1,4} \right) + A_s \left( \frac{f_{ys}}{1,15} \right) \quad (E)$$

Sendo:

- coeficiente igual a 0,85 para perfil I de aço envolvido totalmente por concreto;

Para a determinação da resistência da seção à plastificação total por momento fletor é necessário determinar a posição da linha neutra plástica. A posição da linha neutra plástica (LNP) pode ser determinada pelo equilíbrio entre as forças de compressão e tração resistentes de cálculo, para que tal equilíbrio seja estabelecido necessário estabelecer hipóteses sobre a posição da linha neutra, supondo sua localização na alma, na mesa, fora do perfil etc.

$$M_{pl,Rd} = \sum F_{id} Y_i \text{ ou } \sum F_{id} X_i \quad (\text{F})$$

Sendo:

$F_{id}$  - força de cálculo no centro de gravidade  $i$ ;  $X_i, Y_i$  - distância de  $f_i$  até o eixo de simetria considerado.

Fator de contribuição o aço  $\delta$

$$\delta = \left( \frac{A_a \left( \frac{f_y}{1,1} \right)}{N_{pl,Rd}} \right) \quad (\text{G})$$

Esbeltez relativa do pilar

$$\lambda_{0,m} = \sqrt{\frac{N_{pl,R}}{N_e}} \quad (\text{H})$$

Sendo:

$N_{pl,R}$  - resistência à plastificação total por força axial de compressão sem os coeficientes de segurança;  $N_e$  - é a força de instabilidade elástica, dada pela Equação (I).

$$N_e = \frac{\pi^2 (EI)_e}{(KL)^2} \quad (\text{I})$$

Sendo:

$(EI)_e$  - rigidez efetiva à flexão em relação ao eixo de simetria perpendicular ao plano de flambagem;  $KL$  - comprimento de flambagem do pilar no plano de flambagem.

#### 4.8 DIMENSIONAMENTO DE PILARES MISTOS

Os valores solicitantes de cálculo para o dimensionamento de pilares mistos devem ser determinados através de análise elástica de segunda ordem sendo consideradas as imperfeições da estrutura. O dimensionamento deve ser feito levando em consideração os estados limites últimos de falha do perfil de aço sujeito às ações de cálculo aplicadas antes da cura do concreto e falha do pilar misto sujeito a todas as ações de cálculo, atuantes antes e depois da cura do concreto.

#### 4.9 ENTRADA DE DADOS NO PROGRAMA

Foram dimensionadas três seções diferentes para confirmar os resultados do programa através dos resultados analíticos, cujos dados estão expostos na Tabela 1. O concreto utilizado para as seções foi o de  $f_{ck} = 30\text{Mpa}$ , assim como o perfil de aço foi o de  $f_y = 350\text{Mpa}$ . As armaduras longitudinais foram admitidas com CA50, com a distância entre o eixo da barra de armadura e a face externa do concreto de 35 mm. Por fim, o comprimento de flambagem foi de 4 m.

Tabela 2 – Dados de entrada do programa

	Primeira Solução	Segunda Solução	Terceira Solução
Perfil de Aço	I 300x250x16x8	I 300x250x16x8	PS 250x250x8x8
Armadura Longitudinal	4 $\phi$ 12,5 mm	8 $\phi$ 12,5 mm	12 $\phi$ 12,5 mm
Seção de Concreto	350x440mm	350x440mm	400x400mm

#### 4 RESULTADOS DO PROGRAMA

As figuras 1, 2 e 3 apresentam os resultados das análises para as soluções.

Figura 1 – Resultados obtidos pela primeira solução através do Programa Computacional

```

Limites de Aplicabilidade:
1 - O projeto das armaduras atende aos requisitos da ABNT NBR 6118
2 - Quando a concretagem for feita com o pilar ja montado, deve-se comprovar que
o perfil de aço resiste isoladamente as acoes aplicadas antes de o concreto atingir 75% da resistencia caracteristica a compressao especificada
3 - Devem existir armaduras longitudinais e transversais para garantir a integridade do concreto
4 - O fator de contribuicao do aco nao esta entre 0,2 e 0,9
5 - A esbeltez relativa do pilar e maior que 2
6 - A area da secao transversal da armadura longitudinal nao e inferior a 0,3 % da area do concreto
7 - A relacao entre altura e largura da secao mista tem valor entre 0,2 e 5
8 - Os recobrimentos do perfil de aco estao dentro dos limites

Recobrimento do concreto na direcao x:5
Recobrimento do concreto na direcao y:7
Momento fletor em torno do eixo x:51314.3
Plano neutro em torno de x-x:11.5338
Distancia do centro de gravidade ate face inferior da mesa:13.4
Verificacao da flexao em torno do eixo x: OK
Momento fletor em torno do eixo y:29907.2
Plano neutro em torno de y-y:2.31333
Distancia do centro de gravidade ate face lateral da mesa:12.1
Verificacao da flexao em torno do eixo y: OK
Verificacao de resistencia da barra no no A: OK
Verificacao de resistencia da barra no no B: OK

```

Figura 2 – Resultados obtidos pela segunda solução através do Programa Computacional

```

Limites de Aplicabilidade:
1 - O projeto das armaduras atende aos requisitos da ABNT NBR 6118
2 - Quando a concretagem for feita com o pilar ja montado, deve-se comprovar que
o perfil de aço resiste isoladamente as acoes aplicadas antes de o concreto atingir
75 14809856a resistencia caracteristica a compressao especificada
3 - Devem existir armaduras longitudinais e transversais para garantir a integridade
do concreto
4 - O fator de contribuicao do aco nao esta entre 0,2 e 0,9
5 - A esbeltez relativa do pilar e maior que 2
6 - A area da secao transversal da armadura longitudinal nao e inferior a 0,3 %
da area do concreto
7 - A relacao entre altura e largura da secao mista tem valor entre 0,2 e 5
8 - Os recobrimentos do perfil de aco estao dentro dos limites

Recobrimento do concreto na direcao x:5
Recobrimento do concreto na direcao y:7
Momento fletor em torno do eixo x:51314.3
Plano neutro em torno de x-x:11.5338
Distancia do centro de gravidade ate face inferior da mesa:13.4
Verificacao da flexao em torno do eixo x: OK
Momento fletor em torno do eixo y:29907.2
Plano neutro em torno de y-y:2.31333
Distancia do centro de gravidade ate face lateral da mesa:12.1
Verificacao da flexao em torno do eixo y: OK
Verificacao de resistencia da barra no no A: OK
Verificacao de resistencia da barra no no B: OK
    
```

Figura 3 – Resultados obtidos pela terceira solução através do Programa Computacional

```

Limites de Aplicabilidade:
1 - O projeto das armaduras atende aos requisitos da ABNT NBR 6118
2 - Quando a concretagem for feita com o pilar ja montado, deve-se comprovar que
o perfil de aço resiste isoladamente as acoes aplicadas antes de o concreto atingir
75 1898548a resistencia caracteristica a compressao especificada
3 - Devem existir armaduras longitudinais e transversais para garantir a integridade
do concreto
4 - O fator de contribuicao do aco nao esta entre 0,2 e 0,9
5 - A esbeltez relativa do pilar e maior que 2
6 - A area da secao transversal da armadura longitudinal nao e inferior a 0,3 %
da area do concreto
7 - A relacao entre altura e largura da secao mista tem valor entre 0,2 e 5
8 - Os recobrimentos do perfil de aco estao dentro dos limites

Recobrimento do concreto na direcao x:7.5
Recobrimento do concreto na direcao y:7.5
Momento fletor em torno do eixo x:35040.2
Plano neutro em torno de x-x:11.4347
Distancia do centro de gravidade ate face inferior da mesa:11.7
Verificacao da flexao em torno do eixo x: OK
Momento fletor em torno do eixo y:30552.9
Plano neutro em torno de y-y:4.81588
Distancia do centro de gravidade ate face lateral da mesa:12.1
Verificacao da flexao em torno do eixo y: OK
Verificacao de resistencia da barra no no A: OK
Verificacao de resistencia da barra no no B: OK
    
```

## 5 SOLUÇÕES ANALÍTICAS

As soluções analíticas estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados obtidos pela solução analítica.

	Primeira Solução	Segunda Solução	Terceira Solução
Npl, Rd (kN)	6050	6352	6656
Mpl,X, Rd (kNcm)	51300	55229	35079
Mpl,y, Rd (kNcm)	29894	32799	30567

## 6 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos por solução analítica ao serem comparados com os resultados do programa desenvolvido mostram ser numericamente coincidentes.

## 7 CONCLUSÃO

A partir da análise dos resultados é possível concluir que o programa desenvolvido em linguagem C++ dimensiona pilares I mistos de aço e concreto com seção de aço totalmente envolvido por concreto, pois os resultados apresentados por soluções analíticas são coincidentes com os encontrados pelo programa desenvolvido.

## REFERÊNCIAS

- [1] ABNT NBR 8800:2008 - Projeto de estruturas de aço e de estruturas mistas de aço e concreto de edifícios. (s.d.). Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [2] Caldas, R. B.; Análise numérica de pilares mistos aço-concreto. Ouro Preto, MG, 2004.
- [3] Campos, A. d.; Estudo sobre os critérios de dimensionamento de pilares mistos de aço e concreto. Campinas, SP, 2006.
- [4] Figueiredo, L. M.; Projeto e construção de pilares mistos aço-concreto. São Carlos, 1998.
- [5] Nardin, S. d. ; Pilares mistos preenchidos: estudo da flexo-compressão e de ligações viga-pilar. São Carlos, 2003.
- [6] Queiroz, G., Pimenta, R. J., & Martins, A. G. ;Manual de Construção em Aço (Vol. 1). Rio de Janeiro, 2010.
- [7] Silva, P. H. ; Dimensionamento de pilares mistos de aço e concreto. São Paulo, 2012.
- [8] Chaves, L. E. A. ; Estudo de pilares de concreto armado e pilares mistos de aço e concreto totalmente revestidos. Belo Horizonte, MG, 2013.



# Capítulo 15

## *Obtenção, caracterização e utilização de fibras nanoestruturadas de $TiO_2$ dopadas com tungstênio como fotocatalisadores*

*Luana Góes Soares da Silva*

**Resumo:** Foi partir da década de 70 que se iniciou a produção de fibras cerâmicas para aplicações comerciais. O electrospinning é principal técnica empregada na obtenção de fibras nanoestruturadas, embora outras técnicas como: sol-gel, dry spinning e hand drawing, também possam ser utilizadas. A técnica de electrospinning é de fácil manuseio, eficaz na produção de fibras com diâmetros reduzidos, utiliza campos elétricos de alta tensão (5-50KV) e baixa corrente (0,5-1 $\mu$ A). Neste processo um jato de material fluido é ejetado e estirado através de um campo elétrico, produzindo fibras com diâmetros menores (submicrométricos e nanométricos). As nanoestruturas são assim chamadas, quando ao menos uma de suas dimensões se apresenta com valores menores ou iguais a 100 nm. Os resultados mais importantes relacionados com o uso destes materiais relatam à possibilidade de regular-se e manipular-se a morfologia, área superficial e volume, propiciando a melhora e/ou a criação de novas propriedades, além de produzirem produtos finais mais eficazes, leves e com custos menores. Por isso têm-se dado preferência em utilizar estes materiais com dimensões nanométricas, em: catálise, células solares, células combustíveis, membranas, baterias de hidrogênio, materiais estruturais que requerem elevada resistência mecânica, nanoeletrônicos, sensores, em dispositivos ópticos e magnetos eletrônicos, engenharia de tecidos e biossensores. Sendo assim, este trabalho pretende obter fibras de  $TiO_2$  e de  $TiO_2/WO_3$  com dimensões nanométricas por electrospinning. Para tal, após a obtenção das fibras por electrospinning, estas foram submetidas a um tratamento térmico entre as temperaturas de 650 e 800 °C, e a sua atividade fotocatalítica foi avaliada. As fases cristalinas presentes nas fibras foram determinadas através da difração de raios X (DRX), e a morfologia foi observada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos mostraram que as fibras contendo a mistura de  $TiO_2$  (dióxido de titânio) com  $H_2WO_4$  (ácido tungstíco) apresentaram-se mais eficientes na descoloração do corante alaranjado de metila, indicando uma maior atividade fotocatalítica deste material em comparação com um catalisador padrão ( $TiO_2$ -P25 Evonik). Este fenômeno ocorre devido ao menor band gap do  $WO_3$  em relação ao  $TiO_2$ , que inibe a recombinação do par elétron/lacuna permitindo a transferência de cargas entre os dois semicondutores, aumentando a eficiência do processo.

**Palavras Chave:** Fibras Nanoestruturadas, Electrospinning, Atividade Fotocatalítica.

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados são assim chamados, quando ao menos, uma de suas dimensões se apresenta com valores menores ou igual a 100 nm. Os resultados mais importantes relacionados a estes materiais relatam à possibilidade de regular-se e manipular-se a morfologia, área superficial, volume, que podem melhorar e/ou criar novas propriedades (YANG, 2013 e JIAN, 2014).

As fibras são as nanoestruturas que mais têm chamado atenção para as mais diferentes aplicações, devido a sua: flexibilidade, propriedades ópticas, capacidade de interação com outras áreas da ciência (biologia, física, química, medicina, entre outras) (YANG, 2013 e JIAN, 2014).

Neste contexto, a maioria dos trabalhos publicados nos últimos dez anos relata o método de eletrospinning ou electrospinning como a principal técnica para a obtenção de fibras e/ou nanofibras de diversos tipos de materiais (YANG, 2013 e JIAN, 2014).

A técnica de electrospinning é um procedimento simples, versátil e eficiente na síntese de fibras/nanofibras. Baseia-se no uso de forças eletrostáticas de altas voltagens, onde se utiliza solventes com propriedades dielétricas médias, porém, em laboratório, a produtividade é baixa. Quando as forças eletrostáticas sobrepujam a tensão superficial da solução polimérica, um jato líquido polimérico começa a ser lançado na direção do coletor. Um sistema de electrospinning inclui: uma unidade de fiação, uma fonte de alimentação de alta tensão e um coletor. (YANG, 2013 e JIAN, 2014).

O processo se inicia com a formação de uma gota na ponta de um capilar, no momento que é aplicado um campo elétrico à gota. As cargas do eletrodo seguem para a superfície da gota, onde são produzidas três forças no interior da gota. A primeira é a força elétrica de campo externo, que empurra a gota até o coletor, a segunda, são as forças de Coulomb, estas cargas repelem-se tentando reduzir a densidade das cargas, elevando a área superficial por unidade de massa de fluido. E a última, é a força coesiva (tensão superficial), que é a atração intermolecular entre as moléculas no interior do fluido, que evitam a deformação da gota. Quando a intensidade do campo elétrico aumenta, o equilíbrio dessas forças é alterado. O novo equilíbrio destas três forças deforma a gota à forma cônica, denominada o cone de Taylor. Na ponta deste, um jato de fluido é expelido até o coletor, resultado da interação entre a força elétrica de campo externo e as forças de Coulomb. Enquanto houver fluido e cargas disponíveis que abasteçam à gota, o jato de fluido é mantido (YANG, 2013).

Podem ser aplicadas no processamento de outros materiais a partir de precursores poliméricos, no processamento de nanocompósitos de matriz polimérica e blends, em engenharia tecidual médica, em sensores, na agricultura e purificação de águas e, em catálise, entre outras (PORTELA, 2010 e COSTA, 2012).

Os processos fotocatalíticos começaram a ser estudados a partir da década de 70 (FUJISHIMA, 1972). Desde então, vêm-se mostrando muito eficiente nas mais diversas aplicações, como por exemplo, na degradação de compostos orgânicos. O seu mecanismo de atuação se baseia na formação de radicais hidroxila (\*OH), agente altamente oxidante (ALVES, 2009).

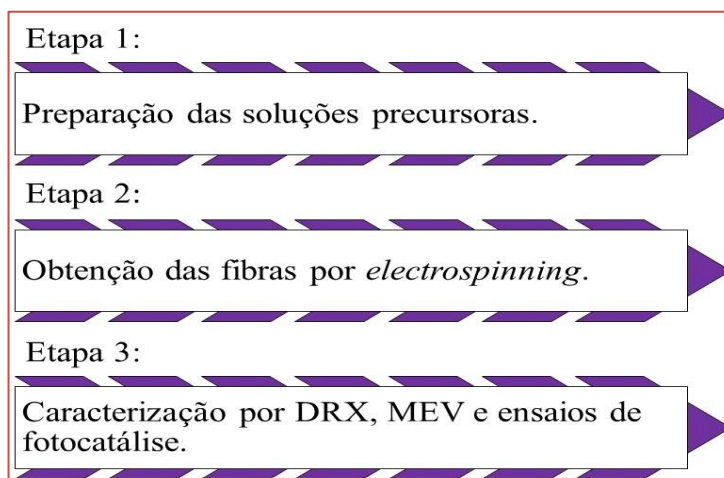
A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado (POA). O seu princípio de funcionamento envolve a ativação de um semicondutor (normalmente TiO<sub>2</sub>) por luz solar ou artificial (SOARES, 2013).

Dentro deste contexto, o presente trabalho relata a obtenção de fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> por electrospinning, bem como o seu desempenho fotocatalítico na descoloração da concentração relativa do corante alaranjado de metila.

## 2 METODOLOGIA

A Figura 1 apresenta um passo a passo das principais etapas envolvidas para o desenvolvimento do presente trabalho.

Figura 1: Etapas envolvidas no desenvolvimento do trabalho.



Fonte: Própria autora, 2019.

## 2.1 OBTENÇÃO DAS FIBRAS NANOESTRUTURADAS DE TiO<sub>2</sub> E DE TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>

O protocolo e os parâmetros utilizado na produção das fibras de TiO<sub>2</sub> foram baseados no trabalho de (ALVES, 2008). A metodologia para a síntese do TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> foi adaptada a partir dos trabalhos de (ALVES, 2008 e OLIVEIRA, 2012).

Primeiramente foram preparadas as soluções precursoras.

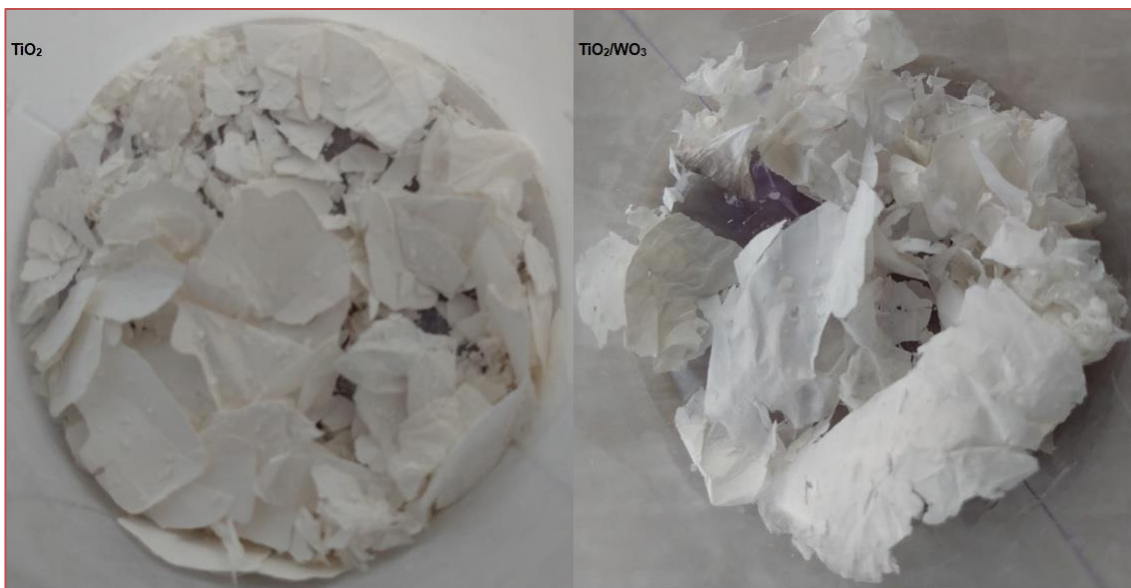
i) Solução de TiO<sub>2</sub> – Foram misturados 2,5 mL de propóxido de titânio (Tip), 2,0 mL de ácido acético glacial e 5 mL de uma solução alcoólica contendo 10% em peso de polivinilpirrolidona (PVP). A solução de PVP foi obtida através da mistura de 10 g do polímero (PVP) em um béquer contendo 100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

ii) Solução de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> - Foram adicionados à solução de TiO<sub>2</sub> supracitada 0,10 g de ácido tungstíco (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) e 1 mL de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

iii) 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<sub>2</sub> ou de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>. 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 (Figura 2), durante o período de 4 horas para cada formulação.

iv) O processo de sinterização 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.

Figura 2: Fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  obtidas por electrospinning e tratadas termicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: Própria autora, 2019.

## 2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

As fibras foram caracterizadas por meio de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e, avaliação da atividade fotocatalítica, através de ensaios de degradação de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila, sob iluminação UV-A.

Os ensaios de difração de raios X (DRX) determinaram as fases cristalinas presentes nas fibras. Foram realizadas por um difratômetro da marca PHILIPS, modelo X'PERT, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, velocidade de  $0,05^\circ/\text{min}$  e, com um passo de 1 segundo em uma faixa de 5 a  $75^\circ$ .

A morfologia das fibras 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, os "stubs" contendo as fibras foram recobertos 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 atividade fotocatalítica das fibras de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foi avaliada mediante o acompanhamento na alteração da concentração do corante alaranjado de metila, sob irradiação UV-A.

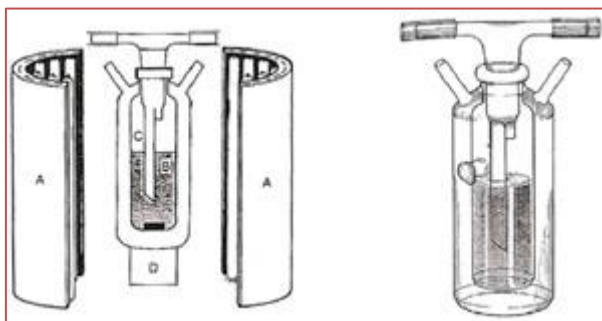
O processo de fotocatalise foi realizado em um reator de vidro pyrex, onde a radiação foi proporcionada por 12 lâmpadas negras UV-A, de 8 W cada, modelo Flúor BLB T5, da marca Sadokin. As lâmpadas estão dispostas em dois semi-cilindros, que possuem superfície interna refletora. Os demais componentes do reator fotocatalítico compreenderam um agitador magnético, um sistema de aeração de ar comprimido e um banho termostático, conforme a Figura 3 (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  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . 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 uma mistura contendo as fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  ou de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , tratadas termicamente entre 650 e  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , e 125 mL de uma solução contendo 20 ppm do corante alaranjado de metila. A mistura foi colocada em um ultrassom (Cole-Parmer CP-750), por 15 minutos para homogeneização. Após este período a solução foi transferida para o reator fotocatalítico, com o sistema de luz UV-A ligado. 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  $0,2\text{ }\mu\text{m}$  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 fibra foi comparado ao TiO<sub>2</sub>-P25 (Evonik-pó comercial). As análises fotocatalíticas contendo as fibras de TiO<sub>2</sub> ou de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>, tratadas termicamente a 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C, foram realizadas individualmente.

Figura 3: Sistema de fotocatalise, (a) A-Sistema de radiação UV-A, B- Reator fotocatalítico, C- Borbulhador de ar, D- Agitador magnético, (b) Detalhes do reator fotocatalítico.



Fonte: Alves, 2008.

A energia de band gap de todas as fibras de TiO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> foi determinada através da técnica de espectroscopia de reflectância difusa (ERD) usando a correlação de Kubelka e Munk (Equação 1). O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de feixe duplo UV-Vis- NIR (Cary 5000), com uma esfera integradora no modo de reflexão difusa de luz.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (1)$$

Onde:

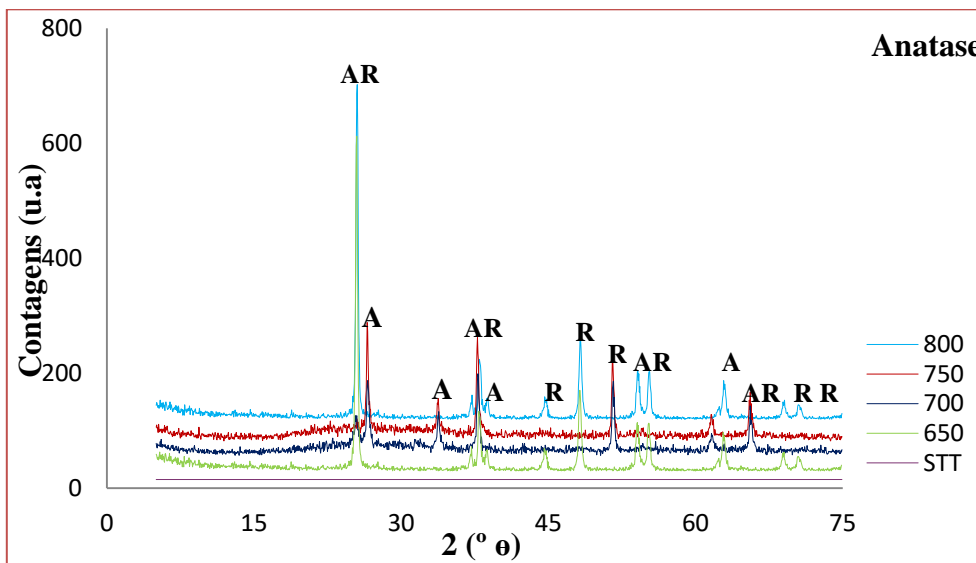
K é o coeficiente de absorção, S é o coeficiente de espalhamento e R é a reflectância difusa.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 FASES CRISTALINAS

A Figura 4 mostra os resultados dos ensaios de difração de raios X das fibras de TiO<sub>2</sub>, sem tratamento térmico (STT) e após o tratamento térmico a 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C. As fibras de TiO<sub>2</sub> STT apresentaram-se amorfas. Para as fibras de TiO<sub>2</sub> tratadas até a temperatura de 700 °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 fibras de TiO<sub>2</sub> submetidas ao tratamento térmico a partir de 750 °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  $2\Theta = 27,294^\circ$ .

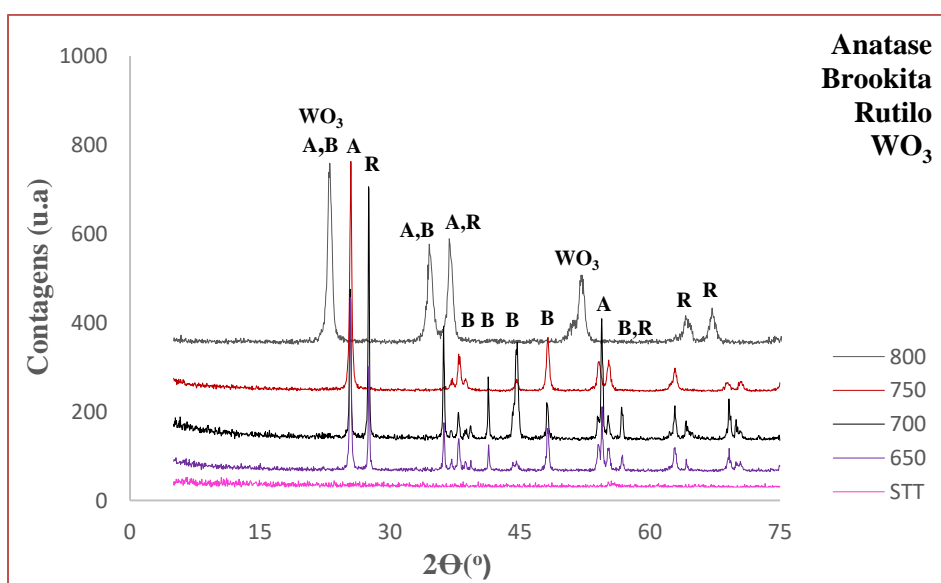
Figura 4: Difratoograma das fibras de TiO<sub>2</sub> sem tratamento térmico e das tratadas entre as temperaturas de 650 °C e 800 °C.



Fonte: Própria autora, 2019.

A Figura 5 mostra os resultados dos ensaios de difração de raios X das fibras de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>, sem tratamento térmico (STT) e após o tratamento térmico a 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C. As fibras de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> STT apresentaram-se amorfas. Nas fibras tratadas até a temperatura de 650 °C foram identificadas as fases anatase (JCPDS 01-078-2486) e brookita (JCPDS 01-075-1582) para o TiO<sub>2</sub> com picos característicos em aproximadamente 2θ = 25,271° e 25,425°, respectivamente. Para o WO<sub>3</sub> foi detectada a fase monoclinica (JCPDS 00-032-1393), em todas as temperaturas de tratamento térmico, com primeiro pico característico em aproximadamente 2θ = 23 °. As fibras tratadas a partir de 700 °C apresentaram para o TiO<sub>2</sub> 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 2θ = 27,294°.

Figura 5: Difratoograma das fibras de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> sem tratamento térmico e das tratadas entre as temperaturas de 650 °C e 800 °C.

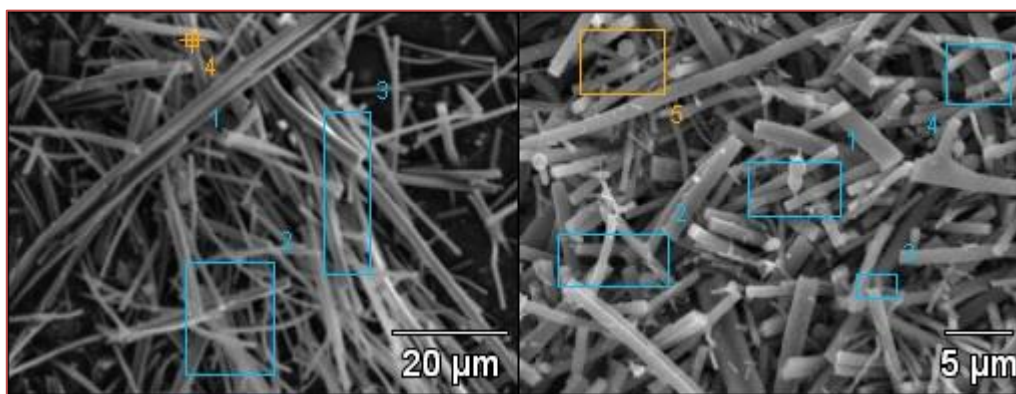


Fonte: Própria autora, 2019.

### 3.2 MORFOLOGIA

A Figura 6 a-b apresenta (a) MEV das fibras de TiO<sub>2</sub> tratadas termicamente a 800 °C e (b) MEV das fibras de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> tratadas termicamente a 800 °C, com ampliações de 20 µm e de 5 µm, respectivamente. Através da análise destas imagens é possível observar que a morfologia de ambas as fibras, de TiO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>, parecem ser compostas de um aglomerado de partículas primárias, aleatoriamente dispersas e sem uma orientação preferencial. Contudo a microestrutura das fibras de TiO<sub>2</sub> aparentam ser mais alongada que a microestrutura das fibras de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> (SOARES, 2018). Possivelmente devido a presença do tungstênio, identificado através da espectroscopia de espalhamento de energia dispersiva (EDS) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. A presença dos átomos de titânio e tungstênio foi identificada nas regiões demarcadas na Figura 6.

Figura 6: Imagens de (a) MEV das fibras de TiO<sub>2</sub> tratadas na temperatura de 800 °C e (b) MEV das fibras de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> tratadas na temperatura de 800 °C.



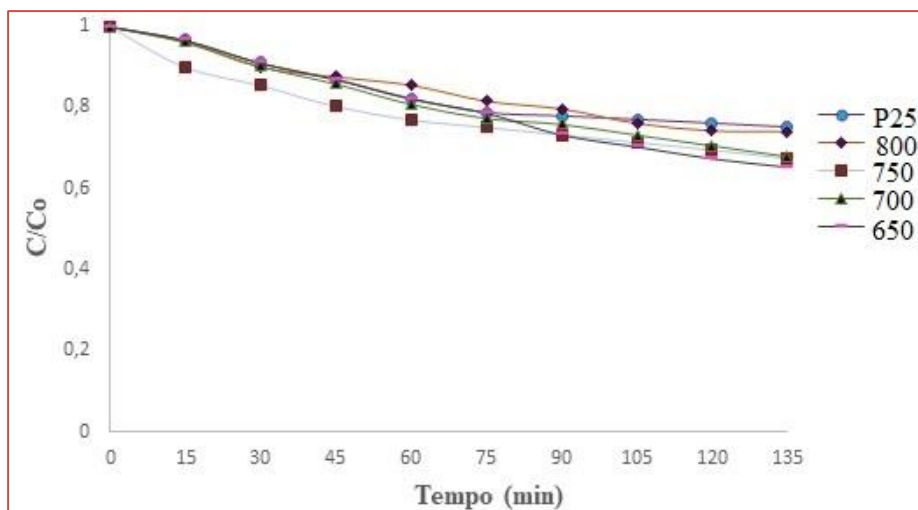
### 3.3 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

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

A Figura 7 apresenta a atividade fotocatalítica das fibras de TiO<sub>2</sub> e do padrão-P25, na descoloração da concentração relativa do corante alaranjado de metila, sob irradiação UV-A ( $\lambda = 365$  nm). As fibras de TiO<sub>2</sub> mais fotoativas foram as tratadas a 650 °C. Elas diminuíram 35% da concentração relativa do corante, em 135 minutos de irradiação UV-A. As fibras tratadas a 700 °C e 750 °C, respectivamente, tiveram uma fotoatividade parecida, diminuindo 33% do corante, em 135 minutos de irradiação UV-A. Mesmo as fibras tratadas a 800 °C, que apresentaram menor eficiência fotocatalítica, 27%, também superaram a eficiência fotocatalítica do padrão P25 (26%).

A razão para o decréscimo na fotoatividade das fibras tratadas em temperaturas acima de 700 °C, é a formação da fase rutilo. Segundo a literatura (FELTRIN, 2013) esta fase pode surgir a partir de tratamentos térmicos acima de 400 °C, e é menos fotoativa do que a fase anatase. Por isto, o seu aparecimento diminuiu a atividade fotocatalítica destas fibras.

Figura 7: Desempenho fotocatalítico das fibras de TiO<sub>2</sub> na descoloração do corante alaranjado de metila.



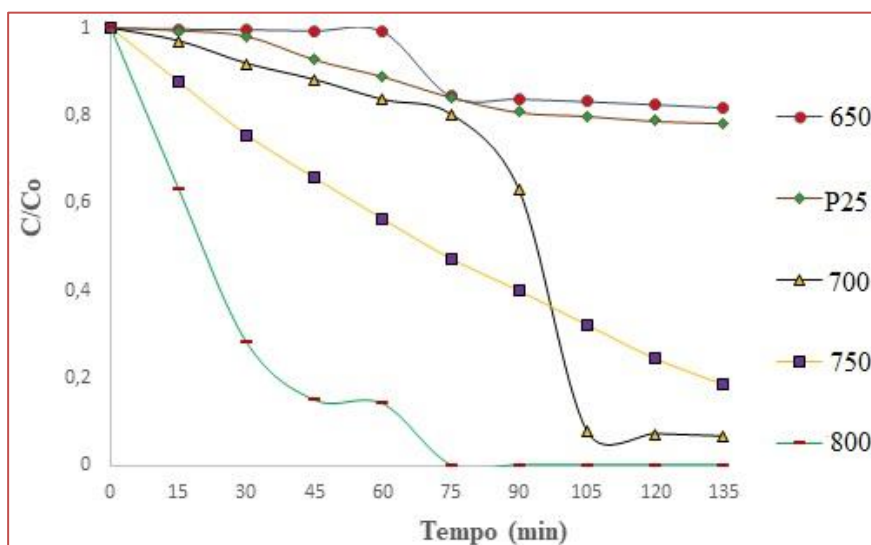
Fonte: Própria autora, 2019.

A Figura 8 apresenta a atividade fotocatalítica das fibras de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> e do padrão-P25, na descoloração da concentração relativa do corante alaranjado de metila, sob irradiação UV-A ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ).

Nota-se pelo gráfico que presença do tungstênio (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) nas fibras de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> aumentou consideravelmente eficiência fotocatalítica das amostras tratadas a 700 °C, 750 °C e 800 °C (Figura 8). Isso ocorreu porque a adição de ácido túngstico às fibras alterou a posição da banda de valência e da banda condução do WO<sub>3</sub> em relação ao TiO<sub>2</sub>. Inibiu 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<sub>2</sub> (Tabela 1) e o surgimento da fase brookita, que dentre as fases polimórficas do TiO<sub>2</sub> é a que possui menor gap (FELTRIN, 2013), também colaboraram para o aumento da fotoatividade.

Destaca-se que a maior atividade fotocatalítica não foi verificada para a amostra que continha somente a fase anatase (TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>-650 °C, valores obtidos com o auxílio do software X'Pert HighScore), mas para a amostra tratada a 800 °C, que continha a presença majoritária da fase rutilo (valores obtidos com o auxílio do software X'Pert HighScore). Possivelmente pela ocorrência de um sinergismo entre a fase anatase e rutilo, que aumenta a fotoatividade destas amostras (SOARES, 2018).

Figura 8: Desempenho fotocatalítico das fibras de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> na descoloração do corante alaranjado de metila.



Fonte: Própria autora, 2019.



Na Tabela 1 são apresentados os valores de band gap das fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> obtidas por electrospinning, que foram tratadas entre as temperaturas de 650 °C e 800 °C.

Tabela 1: Valores de band gap das fibras nanoestruturadas obtidas por electrospinning.

Amostras	Band gap (eV)
TiO <sub>2</sub> – STT	3,70
TiO <sub>2</sub> – 650°C	3,50
TiO <sub>2</sub> – 700°C	3,40
TiO <sub>2</sub> – 750°C	3,35
TiO <sub>2</sub> – 800°C	3,25
TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> – STT	3,18
TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> – 650 °C	3,05
TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> – 700 °C	2,95
TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> – 750 °C	2,91
TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> – 800 °C	2,89
TiO <sub>2</sub> - P25 padrão	3,2

#### 4 CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos conclui-se que foi possível produzir por electrospinning fibras de TiO<sub>2</sub>, e fibras de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>, através da metodologia proposta. Os resultados observados nos gráficos de fotocatalise ratificam a eficiência fotocatalítica das fibras produzidas por electrospinning. Pois das quatro amostras de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> utilizadas na descoloração da concentração relativa do corante alaranjado de metila, duas (TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> – 700 °C e 800 °C) degradaram totalmente o corante. E a amostra de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> – 750 °C apresentou uma fotoatividade próxima de 100%. Esta eficiência se deve a existência de um sinergismo entre o TiO<sub>2</sub> e o WO<sub>3</sub>. Esta sincronização ocorre em razão da química e da física destes materiais quando ativados opticamente serem similares.

#### REFERÊNCIAS

- [1] ALVES, A. K. Obtenção de micro e nanofibras de TiO<sub>2</sub> 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, PPGE3M/RS, Porto Alegre.
- [2] ALVES, A.K.; BERUTTI, F.A.; CLEMENS, F.J.; GRAULE, T.; BERGMANN, C.P. Photocatalytic activity of titania fibers obtained by electrospinning. *Materials Research, Bulletin* 44, p.312–317, 2009.
- [3] COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. de S.; MEDEIROS, E. S.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L.H.C. Eletrofição de polímeros em solução. Parte II: aplicações e perspectivas. *Polímeros*, v.22, n.2, p. 178 - 185, 2012.
- [4] 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.
- [5] FUJISHIMA A. e HONDA K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [6] JIAN, X. H.; ZHOU, Y. M.; Wu, Y. C.; RANG, T. L.; He, J. X.; ZHOU, Y. M.; WU, Y. C.; Liu, R. T. Nanofiber coated hybrid yarn fabricated by novel electrospinning-airflow twisting method. *Surface & Coatings Technology*, 258 (2014) 398–404.
- [7] OLIVEIRA, H.G. Eletrodos Porosos Contendo TiO<sub>2</sub> e WO<sub>3</sub>: Propriedades Eletroquímicas e Atividade Fotocatalítica Para Remoção do Corante Rodamina 6G e do Hormônio 17 α-Etinilestradiol em Solução Aquosa. 2012. 188p. Doutorado. (Tese de doutorado em Ciências) Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas SP/Campinas.

- [8] PORTELA, P. M. D. Montagem e automatização de um sistema de electrospinning. 2010, 148p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Electrónica Industrial e Computadores) - Escola de Engenharia Departamento de Electrónica Industrial, Universidade do Minho, Braga, Portugal.
- [9] SOARES, L. G. Obtenção por electrospinning e caracterização de fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> 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.
- [10] 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*. v.105, p.318–321. 2018.
- [11] SOARES, L. G. Correlação entre as propriedades fotocromáticas 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.
- [12] YANG, H. Electrospinning of polymeric and ceramic fibers: understanding of the morphological control and its application. 2013, 136p. University of Rochester, New York.

# Capítulo 16

## *Uma nova metodologia para a caracterização de condições de contorno para análises estruturais em elementos finitos*

*Gustavo Borges Amorim*

*Rafael Raider Leoni*

*Anderson Moreira Heringer*

**Resumo:** Para tornar os veículos mais leves e robustos, a indústria automobilística constantemente sofisticada cálculos estruturais, utilizando condições de contorno que refletem a aplicação do produto. Para isso, dois critérios são observados: deformação plástica e acúmulo de dano. Estas condições de contorno são obtidas experimentalmente ou via simulações. Este trabalho apresenta uma metodologia para caracterizar experimentalmente tais condições de contorno no projeto de suspensões pneumáticas de veículos comerciais. Ferramentas de engenharia são aplicadas criativamente com uma abordagem clássica de fadiga, resultando em cargas de “pico” e cargas de fadiga, que possibilitam a avaliação de deformações plásticas e de amplitudes de carregamento, respectivamente. Este trabalho revela uma maneira simplificada de projetar estruturas, com respeito à obtenção das condições de contorno aplicadas. Os resultados mostram que modelos numéricos estáticos podem ser utilizados para simular estruturas veiculares levando-se em conta o comportamento dinâmico das mesmas.

**Palavras-chave:** Análise em Elementos Finitos, Análise Estrutural, Fadiga.

## 1 INTRODUÇÃO

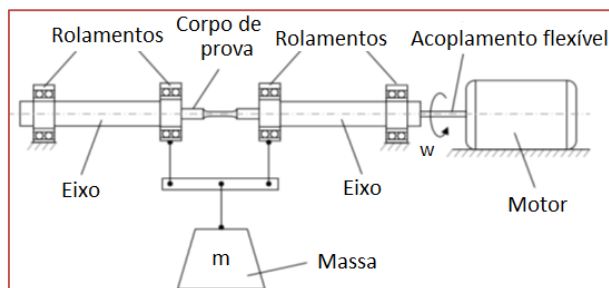
A indústria automobilística busca constantemente a construção de veículos mais leves para melhorar seu desempenho dinâmico, reduzir consumo de combustível, reduzir custo com matéria prima e, no caso de veículos comerciais, aumento da carga útil transportada. Para a construção de estruturas mais esbeltas existe a necessidade de profundo conhecimento dos carregamentos aos quais o veículo será submetido bem como das propriedades dos materiais utilizados em sua construção. Em primeira análise, o conhecimento do comportamento mecânico dos materiais pode parecer muito complexo. Diversas teorias científicas foram criadas para descrever o comportamento mecânico dos materiais quando sujeitos a carregamentos estáticos e cíclicos e, muitas vezes, as hipóteses dos ensaios de laboratório não reproduzem a realidade das aplicações práticas e cabe ao engenheiro de estruturas o desafio de interpretar as diversas teorias científicas e aplicá-las a seu favor durante o projeto de determinado conjunto mecânico. Devido a limitações técnicas, a maioria dos projetos estruturais do passado tinha como critério de resistência à fadiga a “vida infinita”. Isso implicava em componentes estruturais mais robustos e conseqüentemente mais pesados que o necessário; geralmente a vida desses componentes era maior que a vida útil do veículo como um todo. Com a evolução da eletrônica digital, surgiram computadores e sistemas capazes de medir precisamente o comportamento mecânico de componentes estruturais, possibilitando projetos para vida determinada sem implicações em durabilidade aquém do esperado pelo cliente. Vários algoritmos de engenharia passaram a ser “capazes” de fazer previsões de vida de componentes com base em históricos de carregamentos obtidos por extensometria, revelando assim o comportamento de estruturas submetidas a condições reais de serviço. Em via paralela, esta mesma evolução tecnológica relacionada ao modelamento numérico de estruturas, permitiu que a engenharia passasse a lidar com geometrias cada vez mais complexas, valendo lembrar que os modelos analíticos não permitiam grande liberdade com relação à forma. Contudo, é importante lembrar ou fazer saber que, modelar conjuntos mecânicos com sucesso implica em representar da forma mais completa possível o comportamento do material em termos de propriedades mecânicas e de condições de contorno aplicáveis. As condições de contorno aplicadas no domínio do tempo em modelos numéricos permitem a construção de históricos pontuais de carregamento com posterior cálculo de dano e caracterização de vida em fadiga, mas, com grande esforço computacional, o que ainda, em muitos casos, inviabiliza estas análises. Isso vale tanto para a realidade onde as condições de contorno são caracterizadas experimentalmente, como para casos onde estes históricos são obtidos a partir de simulações dinâmicas, guardando-se, obviamente, todas as particularidades inerentes a esta técnica. O objetivo deste trabalho é apresentar uma metodologia que pode ser utilizada na caracterização de cargas de fadiga com base experimental, a ser utilizadas em modelos numéricos que consideram análises estáticas, estabelecendo-se o conceito de carregamento equivalente em fadiga para vida determinada com base teórica disponível em literatura clássica.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 FADIGA BASEADA EM TENSÕES-NÚMERO DE CICLOS (S-N)

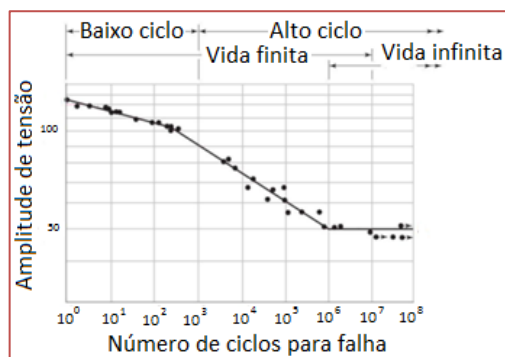
Entre 1852 e 1870, August Wöhler conduziu o primeiro estudo sistemático sobre a fadiga para avaliar as causas de falhas em eixos ferroviários. Para a análise, Wöhler desenvolveu o primeiro dispositivo para ensaios de corpos de prova à fadiga. O ensaio consistia em montar um corpo de prova em um dispositivo que aplicava uma carga de flexão constante numa direção enquanto um motor fazia o corpo de prova girar. A Figura 1 mostra uma representação do dispositivo.

Figura 1 – Esquema de máquina para ensaio de flexão rotativa.



A massa “m” da Figura anterior gera um carregamento de flexão constante entre os dois pontos de acoplamento da massa aos eixos da máquina, fazendo com que todo o corpo de prova esteja sujeito ao mesmo momento fletor. Devido à rotação, um ponto na superfície do corpo de prova está sujeito a ciclos de tração e compressão completamente reversíveis  $S_a$ , ou seja, de tensões de mesma magnitude, mas de sentidos opostos. Durante a caracterização de uma curva de fadiga, corpos de prova são submetidos a cargas alternadas até a falha, variando-se as amplitudes (1). A Figura 2 mostra uma curva de fadiga com comportamento típico para aços (2).

Figura 2 – Amplitude de tensão versus número de ciclos para a falha/Curva S-N. (2)



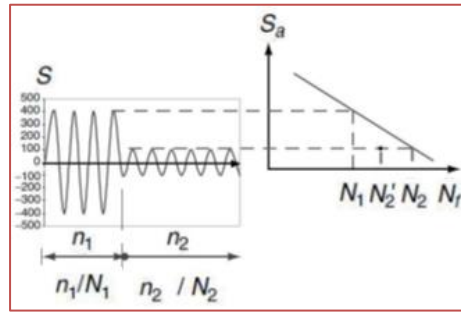
## 2.2 EFEITO DA TENSÃO MÉDIA

De uma perspectiva de tensões cíclicas aplicadas, o dano de fadiga de um componente é fortemente afetado pela tensão alternada aplicada e também pela tensão média. Para fadiga de alto ciclo as tensões médias têm um efeito significativo no comportamento à fadiga de materiais devido ao fato de que a abertura de microtrincas acelera a taxa de propagação de trincas e o fechamento de microtrincas retarda o crescimento de trincas; tensões médias compressivas melhoram a vida em fadiga enquanto tensões médias trativas tem o efeito oposto. Modelos empíricos foram propostos por Goodman e Gerber para se correlacionar a amplitude completamente reversível de um ensaio de fadiga com o caso em que exista uma tensão alternada combinada com uma tensão média diferente de zero. Assim, pode-se obter uma tensão alternada corrigida, equivalente à tensão completamente reversível (4).

## 2.3 ACÚMULO DE DANO

Quando um corpo de prova é submetido a um ensaio de flexão rotativa em uma tensão  $S_1$  acima do seu limite de fadiga, ele irá falhar com um determinado número de ciclos  $N_1$ , conforme mostra a Figura 3 (2). Se o teste for interrompido com um número de ciclos  $n_1$  menor que  $N_1$  a peça não irá falhar. Agora se o mesmo corpo de prova for ensaiado em uma tensão de  $S_2$  inferior à tensão  $S_1$ , mas, ainda acima do limite de fadiga, a peça irá falhar com um número de ciclos  $N_2'$  inferior à  $N_2$  previsto pela curva S-N, pois parte da vida do corpo de prova havia sido consumida durante o primeiro ensaio. Diz-se, portanto que o material sofreu um acúmulo de dano.

Figura 3 – Acúmulo de dano (2).



O modelo linear de acúmulo de dano foi inicialmente proposto por Palmgreen (1924), para aplicação na indústria de rolamentos de esferas da SKF na Suécia. Quinze anos depois, Langer (1937), trabalhando para a Westinghouse na área de geradores de potência, propôs uma regra linear similar para vasos de pressão e componentes de tubulação feitos em aço. Seis anos depois, em 1945, Miner, da Fábrica de aviões Douglas, desenvolveu e aplicou com base no trabalho de Langer, testes axiais de fadiga para componentes em ligas de alumínio. Miner demonstrou concordância entre as previsões da regra linear de danos e seus resultados experimentais. A regra de Miner afirma que a somatória dos danos é expressa segundo a equação:

$$D = \sum \frac{n_i}{N_i} \quad (A)$$

Na equação (A); D corresponde ao dano acumulado;  $n_i$  e  $N_i$  são, respectivamente, os ciclos aplicados e o total de ciclos para a falha sob tensão de amplitude constante obtido da curva S-N (2).

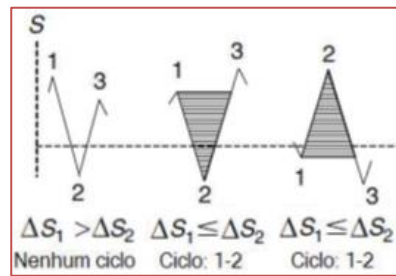
## 2.4 CONTAGEM DE CICLOS PELO MÉTODO DE RAINFLOW

Durante a operação, componentes estruturais são submetidos a carregamentos cíclicos. Esses carregamentos podem possuir amplitude constante ou amplitudes que variam ao longo do tempo. No caso da amplitude constante, com ou sem uma carga média, a tarefa da contagem de ciclos é simples. Entretanto, quando a amplitude do carregamento varia com o tempo, esta tarefa ganha certa complexidade. O método de rainflow é uma técnica de contagem de ciclos de dois parâmetros que, segundo a maioria dos pesquisadores, melhor consegue representar a contagem de ciclos de carregamentos de amplitude variável para análises de fadiga. Matsuishi e Endo (1968) desenvolveram o método de rainflow baseado em uma analogia à chuva caindo de um telhado japonês tipo pagoda, correndo e caindo nas diversas partes do telhado, onde as bordas do telhado são os picos e vales do carregamento variável. A ideia básica do método consiste em imaginar o carregamento com o eixo do tempo na vertical, com sentido para baixo. Quando a “água da chuva” cai e encontra um telhado abaixo, um ciclo completo é contabilizado. Quando a “água” não encontra nenhum telhado, não ocorre a formação de ciclos, então o pico ou vale de origem é considerado um resíduo (3).

## 2.5 CONTAGEM RAINFLOW COM TRÊS PONTOS

De acordo com a norma ASTM E1049-85, existe uma técnica de contagem de rainflow que consiste em usar três pontos consecutivos de um histórico de carregamento para determinar se um ciclo é formado. A Figura 4 mostra a regra para identificar os dois ciclos fechados possíveis dentro de um histórico de carregamento. Os três pontos consecutivos ( $S_1, S_2, S_3$ ) definem duas margens possíveis como  $\Delta S_1 = |S_1 - S_2|$  e  $\Delta S_2 = |S_2 - S_3|$ . Se  $\Delta S_1 \leq \Delta S_2$  um ciclo de  $S_1$  a  $S_2$  é extraído, e se  $\Delta S_1 > \Delta S_2$ , nenhum ciclo é contado.

Figura 4 – Exemplo de contagem rainflow com três pontos (2).



Para que durante a contagem não haja a formação de resíduos é permitido o rearranjo do histórico de carregamento. Cada ciclo é caracterizado na forma mínimo a máximo e pode ser interpretado como um ciclo de carregamento com amplitude e tensão média (2).

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 NOVOS PROJETOS E VALIDAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO APLICADAS

A Figura 5 mostra, para um veículo desenvolvido anteriormente, um conjunto de suspensão pneumática conceituada e calculada com condições de contorno conhecidas, considerando aproximações para o comportamento dinâmico. A partir da construção de um veículo protótipo, análises experimentais de deformações validarão as condições de contorno utilizadas, reconhecendo-se a possibilidade de reavaliá-las se assim se fizer necessário. Especificamente, para o conjunto objeto da presente análise, optou-se pela análise de todos os seus tirantes, sendo que, neste trabalho, será apresentada a metodologia aplicada apenas ao tirante que mobiliza carregamentos laterais.

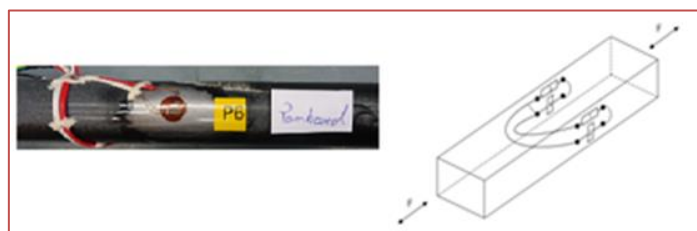
Figura 5 – Conjunto de suspensão pneumática aplicada a um veículo comercial.



#### 3.2 MEDIÇÃO DE CARGAS AXIAIS EM TIRANTES

A Figura 6 mostra o tirante instrumentado com strain gages bi-axiais, cujo arranjo e ligação permitem a medição de esforços axiais, eliminando todos os efeitos paralelos produzidos por eventuais esforços solicitantes de outra natureza; o componente passa a funcionar como uma célula de carga sensível a esforços axiais.

Figura 6 – Tirante instrumentado com arranjo de strain gages em “ponte completa”.



### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DE HISTÓRICOS DE CARREGAMENTO NA APLICAÇÃO DO VEÍCULO

Esta “célula de carga” é conectada a equipamentos utilizados em coleta de dados enquanto o veículo percorre rotas de interesse a este novo projeto, viabilizando assim a caracterização de históricos de carregamento no tempo, que trazem uma grande riqueza de informações úteis ao projeto. É importante observar que a aplicação do veículo deve ser caracterizada por tantos trechos quanto se fizerem necessários, de modo a buscar a acurácia estatística desejada à análise.

### 3.4 COMPORTAMENTO DA SUSPENSÃO COM RELAÇÃO A CARREGAMENTOS MONOTÔNICOS

As cargas medidas devem ser comparadas àquelas que foram estabelecidas como condições de contorno no modelo numérico utilizado no cálculo estrutural do conjunto de suspensão. Se os dados experimentais apontam valores de pico superiores àqueles utilizados na fase de projeto; o modelo numérico precisa ser revisitado. Com nova análise, tensões mecânicas superiores ao limite de escoamento dos materiais utilizados na construção do conjunto de suspensão não devem ser observadas, entendendo-se que, para carregamentos possíveis, deformações plásticas são inaceitáveis para o projeto. Com esta abordagem, cumpre-se um critério que avalia o comportamento mecânico da suspensão, focando nas propriedades monotônicas dos materiais que compõem o conjunto. Trata-se da possibilidade de uma modelagem em elementos finitos simplificada que considera apenas o comportamento elástico-linear do material permitindo-se, de forma elegante, análises quase estáticas com esforço computacional baixíssimo.

### 3.5 COMPORTAMENTO DA SUSPENSÃO COM RELAÇÃO A CARREGAMENTOS CÍCLICOS

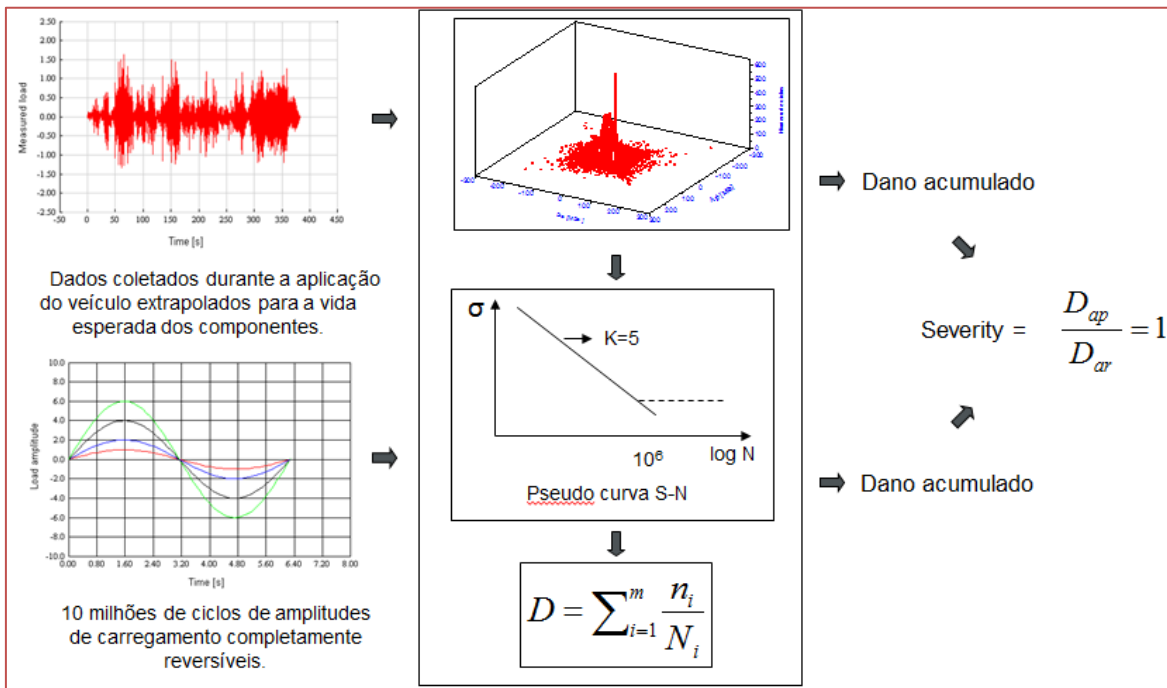
Aqui está a maior contribuição deste trabalho. O desafio esteve em propor um caminho consistente que permita caracterizar um carregamento senoidal equivalente em dano a partir de dados coletados durante a aplicação do veículo. Em aplicações automotivas, dificilmente os componentes estão submetidos a carregamentos de amplitude constante. A maioria dos componentes é submetida a carregamentos de amplitude variável, inviabilizando uma abordagem analítica da fadiga, o que levou a necessidade de se criar um algoritmo para automatizar a análise. O desenvolvimento do algoritmo de análise de fadiga exigiu uma série de etapas que vão da importação do sinal do carregamento previamente coletado até o cálculo do dano total acumulado levando-se em conta todos os aspectos apresentados na fundamentação teórica.

### 3.6 METODOLOGIA PARA A CARACTERIZAÇÃO DE CARREGAMENTOS CÍCLICOS

A Figura 7 mostra um esquema que fornece uma visão generalista da metodologia adotada para caracterizar as condições de contorno aplicáveis ao modelo numérico. Vale lembrar que a maior contribuição da proposta está em produzir amplitudes constantes de carregamentos que guardam relação fenomenológica com o evento real. A sequência metodológica se inicia com a apresentação do sinal pós-tratado, que representa a aplicação do veículo já extrapolada para a expectativa de vida esperada para o conjunto de suspensão, expressa em termos de quilometragem. Em paralelo, temos a criação de  $10^6$  ciclos de sinais de carregamentos senoidais à amplitudes constantes. Ambos os sinais são processados via a utilização do algoritmo desenvolvido para a análise e caracterização do dano. A aplicação da metodologia se conclui com a seleção do carregamento senoidal que apresenta o mesmo dano acumulado no sinal que representa a aplicação do veículo para aquela expectativa de vida pretendida.



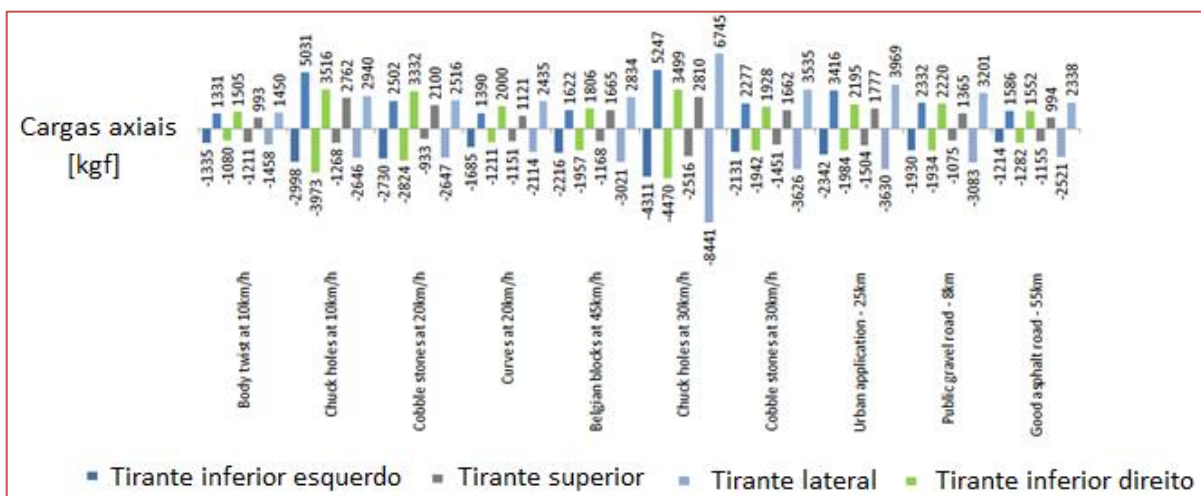
Figura 7 – Esquema de aplicação da metodologia utilizada.



4 RESULTADOS

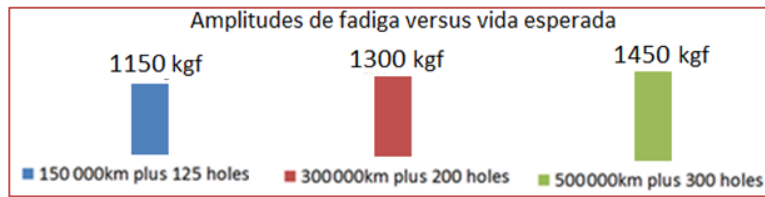
A Figura 8 mostra resultados para valores de pico medidos nos tirantes da suspensão analisada, considerando rotas que refletem a aplicação do veículo e eventos controlados. Estas cargas foram comparadas ou utilizadas como condição de contorno no modelo numérico para verificações do projeto previamente conceituado avaliando-se o comportamento do conjunto de suspensão com relação às propriedades monotônicas. Diferentes combinações destas condições de contorno foram aplicadas no modelo numérico quase estático e nenhum componente apresentou deformações plásticas nodais, respeitando-se suas respectivas propriedades mecânicas.

Figura 8 – Valores de picos medidos nos tirantes de suspensão.



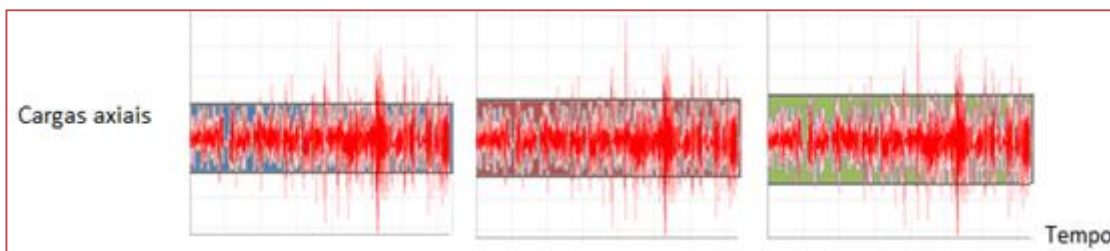
A Figura 9 mostra as cargas senoidais de fadiga aplicáveis como condições de contorno para diferentes cenários relacionados a diferentes expectativas de vida. Ou seja, pretendendo-se projetar o conjunto de suspensão para 150 mil quilômetros considerando 125 passagens em determinado perfil de “buraco”, deve-se utilizar uma carga de fadiga de amplitude igual a 1150kgf. Deve-se observar que a pretensão de uma vida maior com um maior número de “buracos” implica em amplitudes de fadiga crescentes.

Figura 9 – Amplitudes de fadiga caracterizadas pela metodologia apresentada.



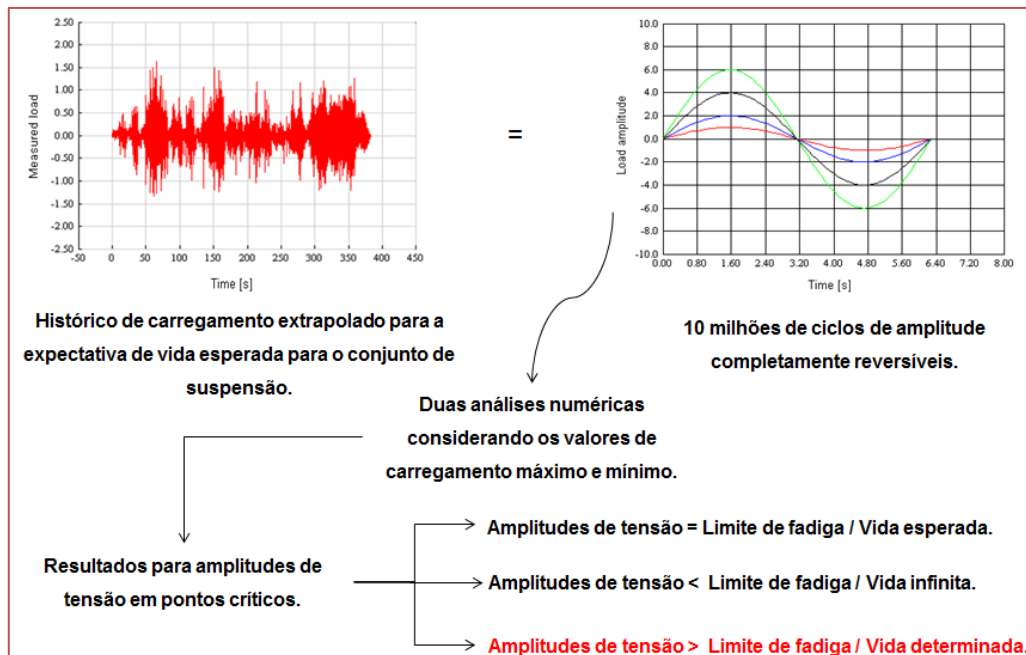
A Figura 10 mostra as amplitudes de fadiga da Figura 9 representadas em um trecho do sinal de carregamentos axiais no tempo para o tirante que mobiliza carregamentos laterais. Pode-se perceber qual parte do carregamento está relacionado ao fenômeno de fadiga e de deformações plásticas.

Figura 10 – Amplitudes de fadiga representadas no sinal original.



Com as amplitudes de fadiga caracterizadas para cada tirante, diferentes combinações de condições de contorno foram aplicadas no modelo numérico quase estático e, de três possíveis cenários, nenhuma peça do conjunto da suspensão apresentou deformações plásticas para determinada expectativa de vida.

Figura 10 – Possíveis cenários aplicando-se a metodologia.



## 5 CONCLUSÕES

A metodologia aplicada a dados reais apresentou resultados coerentes e consistentes que puderam ser utilizados e comparados com condições de contorno conhecidas com base empírica.

## REFERÊNCIAS

- [1] NORTON, Robert L., “Projeto de Máquinas”. 2a edição. Porto Alegre: Bookman, 2004.
- [2] LEE, Yung-li; PAN, Jwo; HATHAWAY, Richard; BARKEY, Mark. “Fatigue Testing and Analysis - Theory and Practice”. Burlington: Elsevier, 2005.
- [3] MATSUISHI, M.; ENDO, T.; “Fatigue of metals subjected to varying stress”. Fukuoka, 1968.
- [4] SHIGLEY, Joseph. “Mechanical Engineering Design”. 8a edição. McGraw-Hill, 2006.
- [5] NEW METHODOLOGY FOR STRUCTURAL DESIGN LOADS CHARACTERIZATION FOR FINITE ELEMENT STRESS ANALYSIS.

# Capítulo 17

## *Análise do comportamento dinâmico de superfícies convexas de aço ABNT/AISI 4340 e sua aplicabilidade em balística*

*Daniel Fonseca da Cunha*

*Alaelson Vieira Gomes*

*Achille Arantes Bassi*

*Rodrigo Felix de Araujo Cardoso*

*Leonardo Taborda Sandor*

*Luiz Paulo Mendonça Brandão*

**Resumo:** Materiais metálicos são utilizados ao redor do mundo para os mais diferentes fins, inclusive em aplicações a que são submetidos a altas taxas de deformações, como as induzidas por impactos. A fim de se otimizar a capacidade de resistir a estas solicitações, surge o conceito deste trabalho, que consiste em avaliar se a variação da geometria das superfícies de contato é capaz de torná-la mais eficaz nestas condições. Para validar esta teoria, foi realizada a análise do comportamento dinâmico de superfícies convexas de chapas metálicas de aço ABNT/AISI 4340. Tal análise foi feita através de modelagem computacional por meio do uso do software AUTODYN®, um sistema computacional de elementos finitos com integração explícita da empresa ANSYS. As análises computacionais se basearam na comparação entre superfícies planas e superfícies convexas, avaliando as superfícies através da comparação de parâmetros como velocidade residual do projétil e a energia absorvida pela placa.

**Palavras chave:** Comportamento Dinâmico; Método dos Elementos Finitos; Simulação Computacional.

## 1 INTRODUÇÃO

O impacto em alta velocidade induz altas pressões e temperaturas no projétil e no alvo por períodos muito curtos, constituindo assim altas taxas de deformação. O termo “propriedades dinâmicas” se refere as propriedades físicas e mecânicas dos corpos que são sensíveis a altas taxas de carregamento, bem como a altas pressões e temperaturas (1).

Por se tratar de um evento que envolve certa complexidade, onde há altas velocidades, o aparecimento de altas taxas de deformação e amolecimento, a análise computacional tem se mostrado uma importante ferramenta para este tipo de estudo.

A análise computacional se utiliza de ferramentas matemáticas como o Método dos Elementos Finitos, onde por meio de softwares é capaz de se simular eventos com certa fidedignidade a eventos reais, como é o caso do trabalho proposto.

Segundo Gomes (2), a variação da geometria da superfície de materiais cerâmicos apresenta melhores resultados para impactos balísticos quando comparados as placas planas. A superfície convexa também poderá alterar a trajetória do projétil, evitando que o mesmo incida perpendicularmente à superfície (3), contribuindo dessa forma para uma maior proteção. Aliado a geometria, a dureza e a tenacidade de alguns aços, representa uma alternativa em termos de blindagens metálicas.

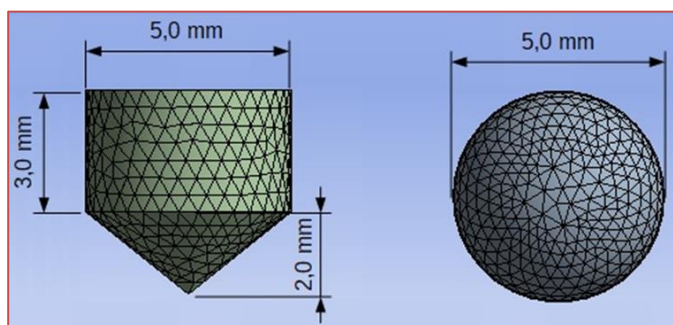
Partindo desta premissa, foi concebido este trabalho, que visa avaliar se a variação de geometria das superfícies de contato pode contribuir para aumentar a eficácia de placas de proteções balísticas, propiciando maior mobilidade.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Durante as análises, 2 diferentes tipos de projéteis de Tungstênio foram utilizados, de modo a se verificar a influência da geometria dos impactadores no comportamento dinâmico das chapas.

Nas análises foi utilizado um projétil esférico com 5 mm de diâmetro e um projétil cônico com 5 mm de altura, composto por uma base cilíndrica de 5 mm de diâmetro e 3 mm de altura e um cone com base de 5 mm de diâmetro e 2 mm de altura, apresentado na figura 1.

Figura 1: Projéteis Utilizados



Nas simulações em superfícies planas foram utilizadas placas planas com 50 mm de comprimento, 20 mm de largura e 3 mm de espessura.

Nas simulações em superfícies convexas, foram utilizadas placas baseadas em uma função senoidal descrita em (A).

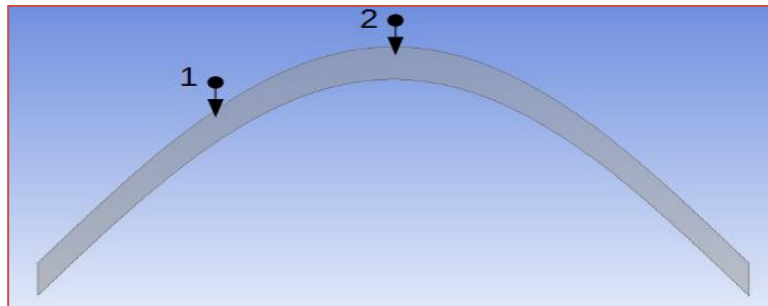
$$F(x)=20.\text{sen}\left(\frac{\pi.x}{50}\right) \quad (A)$$

O comprimento da placa é equivalente a meio período da função (50 mm) e possui espessura máxima de 3 mm. Tal geometria foi escolhida por possuir o mesmo volume de uma placa plana com largura e comprimento similares, possuindo em seu ponto de maior espessura a mesma espessura da placa plana.

Os corpos possuem simetria longitudinal, portanto em todas as simulações foi utilizado um modelo 3D com apenas metade dos corpos, já que isto representa um ganho na velocidade de processamento dos resultados. Além disso, foi desprezado o efeito de borda nas simulações, utilizando-se um modelo de placa infinita.

Os projéteis atingiram as placas com velocidade de 1000 m/s. No caso das placas plana o impacto ocorreu no centro da mesma, enquanto que nas superfícies convexas o impactador atingiu a placa em posições equivalentes a 1/8 (posição 1) e a 1/4 (posição 2) do período da função que a descreve, como apresentado na figura 2.

Figura 2: Posições de Impacto em Placa Convexa.



A avaliação das superfícies foi feita através de análises computacionais realizadas com o emprego do software AUTODYN®, onde os resultados utilizando-se placas planas e placas convexas foram comparados através da avaliação da Velocidade Residual do projétil na direção do disparo e da energia absorvida pela placa.

O método de elementos finitos é um método de análise de modelos matemáticos que consiste na discretização de uma estrutura em diversas subestruturas, denominados elementos finitos. O conjunto desses elementos compõe o que é conhecido como malha.

Para a utilização do método, há a necessidade da existência de uma equação integral, de modo que seja possível substituir a integral sobre um domínio complexo por um somatório de integrais estendidos a subdomínios de geometria simples (4).

O método de descrição do movimento escolhido para a análise foi o de Lagrange, onde a malha acompanha o movimento e a deformação do material.

Durante a análise no software AUTODYN®, a equação constitutiva modelada por Johnson-Cook (B) é utilizada para descrever o comportamento das placas de aço. Esta equação se apresenta como uma solução para a influência da temperatura no comportamento do material neste tipo de evento dinâmico (7).

$$\sigma = [A + B \cdot \epsilon_p^n] \cdot [1 + C \cdot \ln \dot{\epsilon}_p^*] \cdot [1 - (T_H)^m] \quad (B)$$

Onde:

- A é a tensão de escoamento inicial;
- B, a constante de encruamento;
- $\epsilon_p$ , a deformação plástica equivalente;
- n, o expoente de encruamento;
- C, a constante da taxa de deformação;
- m, o expoente de amolecimento térmico;
- $\dot{\epsilon}_p^*$ , a taxa de deformação plástica adimensional;
- TH, a temperatura homóloga.

Sendo a temperatura homóloga (C) definida como:

$$T_H = \frac{(T - T_{amb})}{(T_{melt} - T_{amb})} \quad (C)$$

Onde:

T é a temperatura instantânea;  
 Tamb, a temperatura ambiente  
 Tmelt, a temperatura de fusão

Para o Aço ABNT/AISI 4340:

A = 7,92e+05 (KPa)  
 B = 5,10e+05 (KPa)  
 n = 0,26  
 C = 0,014  
 m = 1,03  
 Troom = T0 = 295,15 (K)  
 Tmelt = 1793 (K)  
 G (módulo de cisalhamento) = 8,18e+08 (KPa)

Para descrever o comportamento do núcleo de Chumbo foi utilizado o modelo de resistência de Steinberg-Guinan (D) e (E).

$$Y = Y_0 \left[ 1 + \left( \frac{Y_p}{Y_0} \right) \cdot \left( \frac{P}{\eta^{1/3}} \right) + \left( \frac{G_T}{G_0} \right) (T - 300) \right] (1 + \beta \epsilon)^n \quad (D)$$

$$G = G_0 \left[ 1 + \left( \frac{G_p}{G_0} \right) \cdot \left( \frac{P}{\eta^{1/3}} \right) + \left( \frac{G_T}{G_0} \right) (T - 300) \right] \quad (E)$$

Onde:

Y é a tensão de escoamento;  
 Y0, a tensão de escoamento inicial;  
 YP, a derivada dY/dP;  
 P, a pressão;  
 η, a compressão, definida pela razão do volume específico inicial e o volume específico;  
 GT, a derivada dG/dT, onde G é o modo de cisalhamento;  
 G0, o módulo de cisalhamento inicial;  
 T, a temperatura;  
 β, o coeficiente de encruamento;  
 ε, a deformação plástica;  
 n, o expoente de encruamento.

Sendo:

Y0 = 2,20e+06 (KPa)  
 G0 = 1,6e+08 (KPa)  
 YP = 2,064e-02  
 GT = -2,208e+04  
 G0 = 8,6e+06 (KPa)  
 β = 110  
 n = 0,13  
 GP = 1,501

Para o aço ABNT/AISI 4340 foi adotado o critério de falha de Johnson-Cook, o qual possui uma função de dano cumulativo (F), sendo a erosão determinada a partir do critério de falha.

$$D = \sum \left( \frac{\Delta \epsilon_p}{\epsilon_f} \right) \quad (F)$$

Onde:

$\Delta \epsilon_p$  = Incremento da deformação plástica equivalente

$\epsilon_f$  = Deformação de falha

A falha é detectada quando a variável de dano D (parâmetro de dano) atinge o valor unitário, sendo a função deformação de falha (G) definida por:

$$\epsilon^f = [D_1 + D_2 \cdot e^{D_3 \sigma^*}] \cdot [1 + D_4 \cdot \ln |\dot{\epsilon}^*|] \cdot [1 + D_5 \cdot T^*] \quad (G)$$

Onde:

D1, D2, D3, D4, D5 são as constantes de dano do material;

$\sigma^*$ , a razão entre a pressão e a tensão de escoamento;

$\dot{\epsilon}^*$ , a taxa de deformação plástica adimensional;

$T^*$ , a temperatura homóloga;

$[D_1 + D_2 e^{D_3 \sigma^*}]$ , a influência da pressão;

$[1 + D_4 \ln |\dot{\epsilon}^*|]$ , a influência da taxa de deformação;

$[1 + D_5 T^*]$ , a influência da temperatura.

Sendo:

D1, D2, D3, D4, D5 respectivamente 0,05, 3,44, -2,12, 0,002, 0,61.

Foi utilizada também a Equação de Estado (EOS) Linear para o aço, onde foram considerados os seguintes parâmetros:

Bulk Modulus, 1,59e+08;

Temperatura de referência, 300,0 K;

Calor Específico, 477,0 J/kgK;

Condutividade Térmica, 0,0 J/mKs.

Para os projéteis de Tungstênio foi utilizada a Equação de Estado (EOS) de Choque Linear onde foram considerados os seguintes parâmetros:

Coefficiente de Gruneisen, 1,67;

Parâmetro C1, 4,03e+03 m/s;

Parâmetro S1, 1,237;

Temperatura de referência, 295,15 K;

Calor Específico, 129,0 J/kgK.

Em todas as análises foi desprezando o efeito de borda no resultado obtido, sendo utilizado nos modelos uma condição de placa infinita.



### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 PROJÉTIL ESFÉRICO

Nas simulações com projétil esférico, o modelo foi constituído por um projétil com 2759 elementos e 652 nós e por uma placa plana com 960 elementos e 1476 nós (Figura 3) e por uma placa convexa com 1568 elementos e 2250 nós (Figura 4 e Figura 5).

Figura 3: Simulação em Superfície Plana com Projétil Esférico.

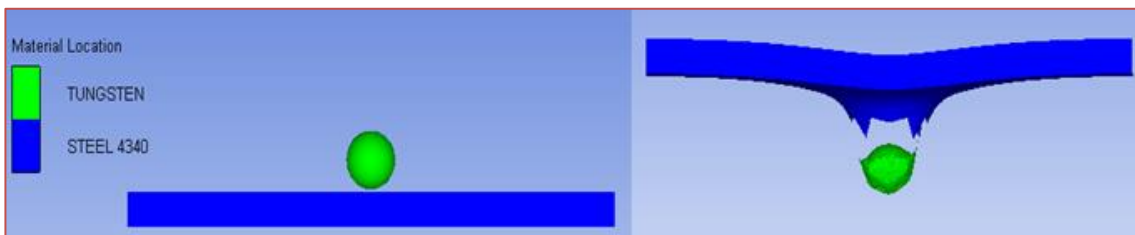


Figura 4: Simulação em Superfície Convexa (Posição 1) com Projétil Esférico

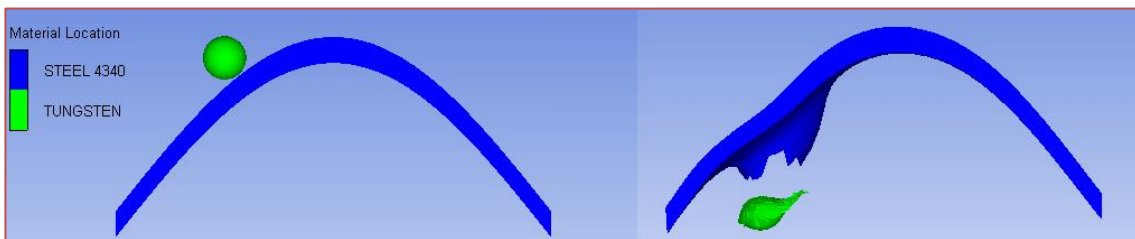
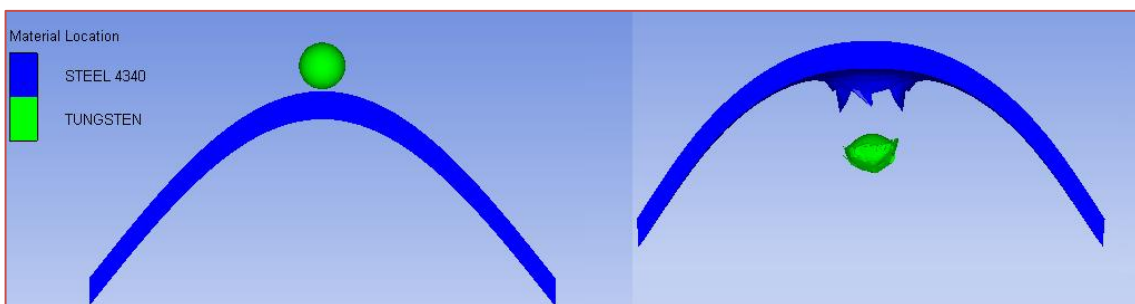


Figura 5: Simulação em Superfície Convexa (Posição 2) com Projétil Esférico.



Os resultados obtidos para as simulações utilizando projétil esférico são apresentados na tabela 1:

Tabela 1: Resultados Utilizando Projétil Esférico

Posição	Velocidade Residual (m/s)	Energia Absorvida pela Placa (J)
Plana	407,76	213,38
1	353,43	218,43
2	375,45	219,14

### 3.2 PROJÉTIL CÔNICO

Nas simulações com projétil esférico, o modelo foi constituído por um projétil com 2010 elementos e 512 nós e por uma placa plana com 960 elementos e 1476 nós (Figura 6) e por uma placa convexa com 1568 elementos e 2250 nós (Figura 7 e Figura 8).

Figura 6: Simulação em Superfície Plana com Projétil Cônico.



Figura 7: Simulação em Superfície Convexa (Posição 1) com Projétil Cônico.

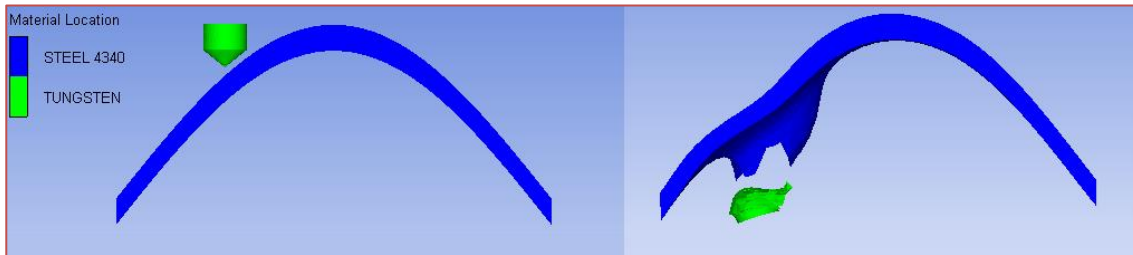
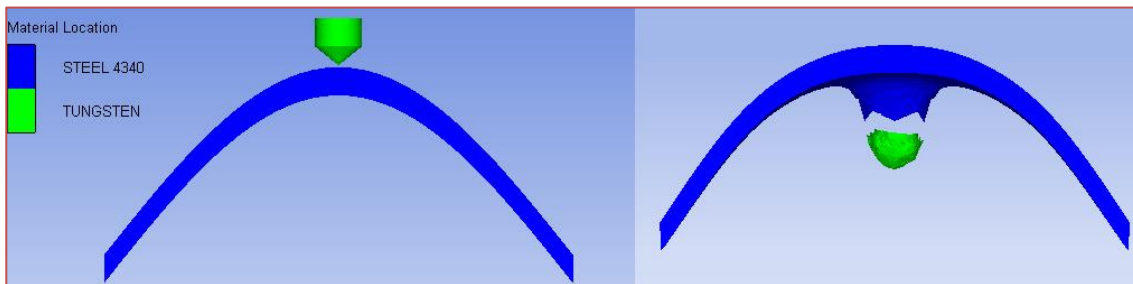


Figura 8: Simulação em Superfície Convexa (Posição 2) com Projétil Cônico.



Os resultados obtidos para as simulações utilizando projétil cônico são apresentados na tabela 2:

Tabela 2: Resultados Utilizando Projétil Cônico

Posição	Velocidade Residual (m/s)	Energia Absorvida pela Placa (J)
Plana	415,91	232,86
1	362,62	239,67
2	361,80	245,66

Comparando-se os resultados obtidos, pode-se dizer que no impacto da esfera a superfície convexa apresentou uma redução de velocidade residual de 7,92% e um aumento de energia absorvida pela placa de 2,7% quando o impacto ocorreu em uma posição equivalente a 1/4 do período. Quando o impacto ocorreu em uma posição equivalente a 1/8, a velocidade residual foi reduzida 13,32% e a energia absorvida pela placa foi aumentada em 2,37%, além desta posição apresentar uma apreciável deflexão do projétil.

Nas análises utilizando-se projétil cônico, houve uma redução de velocidade residual de 13,01% e um aumento de energia absorvida pela placa de 5,5% quando o impacto ocorreu em uma posição equivalente a 1/4 do período. Quando o impacto ocorreu em uma posição equivalente a 1/8 do período houve uma redução de 12,81% de velocidade residual e um aumento de 2,93% de energia absorvida.

Em ambas configurações as superfícies convexas apresentaram melhores resultados, entretanto a configuração esférica possibilitou ao projétil a possibilidade de deslizar aumentando área de contato com a placa durante o impacto. Isso propiciou uma maior desaceleração do projétil na posição equivalente a 1/8, fato que não ocorreu quando utilizou-se projétil cônico.

#### 4 CONCLUSÃO

Os resultados encontrados sugerem que superfícies convexas possuem melhor desempenho em proteções balísticas quando comparadas a superfícies planas com o mesmo volume e dimensões similares.

#### AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Militar de Engenharia por propiciar os conhecimentos e instalações para o transcurso deste trabalho.

À Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Rio de Janeiro (FAPERJ) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos de Mestrado concedida em 2017, número do processo 88882.184020/2018-01.

#### REFERÊNCIAS

- [1] ROSENBERG Z.; DEKEL E. Terminal Ballistics. New York: Springer, 2012.
- [2] GOMES, A.V. Comportamento Balístico de Alumina com Adição de Nióbia e Variação da Geometria do Alvo. 2004. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.
- [3] TRINDADE W. Influência da Geometria e da Microestrutura no Comportamento Dinâmico da Alumina Aditivada com Nióbia. 2012, 195p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.
- [4] AZEVEDO, A.F.M. Método dos Elementos Finitos. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2003.
- [5] JOHNSON, GR.; COOK, WH. A Constitutive Model and Data for Metals Subjected to Large Strains, High Strain Rates, and High Temperature. 7th International Symposium on Ballistics. The Hague, 1983, p.541-547.

# Capítulo 18

## *Correlação de ensaio de tração considerando os efeitos da taxa de deformação utilizando análises por elementos finitos*

*Alexandre Luís Marangoni  
Ernesto Massaroppi Junior*

**Resumo:** O método dos elementos finitos, amplamente utilizado nas avaliações de integridade estrutural, tem suporte para o aumento de conhecimento e a redução do grau de incerteza dos resultados, nas atividades de correlação, que podem ser iniciadas com a simulação de ensaios mecânicos normalizados. Dado o conhecimento sobre a sensibilidade dos polímeros à taxa de deformação, foram realizados ensaios de tração no polímero Estireno Acrilonitrilo (SAN). Os resultados foram utilizados tanto na estimativa dos parâmetros da equação de Cowper-Symonds como na relação entre a deformação de ruptura e a taxa de deformação e empregados no modelo de material \*MAT\_089 – Plasticity Polymer do programa comercial de elementos finitos LS-DYNA®. Os resultados das simulações do ensaio de tração com análises por elementos finitos demonstraram que o valor da tensão de ruptura foi superestimado em 7,8% e o valor da deformação de ruptura foi subestimado em 5,3%.

**Palavras-chave:** análise por elementos finitos, correlação, Cowper-Symonds, polímero, taxa de deformação.

## 1 INTRODUÇÃO

As simulações computacionais que utilizam o método dos elementos finitos são cada vez mais freqüente nas etapas de desenvolvimento e validação de componentes, dada sua capacidade de prover resultados acerca da integridade estrutural de um componente, principalmente para aqueles com geometrias complexas. A qualidade dos resultados por sua vez está diretamente relacionada com as estratégias adotadas na construção do modelo de elementos finitos, aplicação das condições de contorno, escolha adequada do tipo de elemento e do modelo constitutivo do material, o qual utiliza um modelo matemático para representar a relação entre a deformação e a tensão(1).

As atividades que envolvem a caracterização das propriedades dos materiais são de fundamental importância para que o modelo seja alimentado com informações precisas, as quais contribuirão de forma significativa na correlação dos resultados.

Tendo em vista que os materiais poliméricos apresentam sensibilidade à taxa de deformação aplicada, devido ao seu comportamento viscoelástico, devem ser escolhidos modelos constitutivos que sejam capazes de reproduzi-las(2).

Estratégias para condução de ensaios mecânicos com propósitos de investigação e quantificação dos efeitos da taxa de deformação no comportamento dos polímeros são apresentadas por Xiao(2), Zrida et al.(3), Omar, Akil e Ahmad(4) e Yin e Wang(5). Lobo e Croop(6), Năstăsescu e Iliescu(7) e Erhart(8) buscaram em seus estudos a verificação de correlações entre os dados experimentais e os resultados de simulações de elementos finitos.

O programa de elementos finitos LS-DYNA® possui alguns modelos constitutivos de material implementados, para os quais a tensão de escoamento do material pode ser corrigida em função da taxa de deformação, utilizando, para isto, a equação de Cowper-Symonds (A)(9).

$$\sigma_D = \sigma_E \cdot [1 + C \cdot P \cdot \dot{\epsilon}]^{\frac{1}{n}} \quad (A)$$

em que:

- $\sigma_D$ : tensão dinâmica;
- $\sigma_E$ : tensão estática;
- C e P: parâmetros da equação de Cowper-Symonds;
- $\dot{\epsilon}$ : Taxa de Deformação.

Dentre os modelos com essa função implementada, pode ser citado o modelo de material \*MAT\_089 – Plasticity Polymer, cuja utilização é recomendada por Lobo e Croop(6), pois a curva tensão-deformação verdadeira é utilizada como dado de entrada, permitindo que a consideração da não-linearidade apresentada pelos polímeros na sua parte elástica seja representada. A isto se soma a possibilidade de inserção de uma relação que caracteriza a deformação de ruptura em função da taxa de deformação.

Este trabalho apresenta um comparativo entre os resultados da simulação de um ensaio de tração realizados no LS-DYNA® com os resultados obtidos experimentalmente para o polímero SAN, cujo tipo será omitido por questões de sigilo industrial. Os parâmetros da equação de Cowper-Symonds foram obtidos desses resultados e também utilizados no modelo constitutivo do material.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os dados utilizados neste estudo são provenientes de curvas tensão em função da deformação obtidas em uma máquina universal de ensaios INSTRON modelo 5569 com célula de carga de 500 N, considerando as velocidades de deslocamento da garra de 10 mm/min, 50 mm/min, 150 mm/min e 250 mm/min. Foram utilizados 20 corpos de prova obtidos pelo processo de injeção com dimensões estabelecidas pela norma ASTM D638 – tipo V(10).

As equações (B) e (C) foram utilizadas para obtenção das curvas tensão em função da deformação verdadeiras, sobre as quais se realizaram ajustes considerando polinômios de grau 4. Assim, a quantidade

de pontos das curvas obtidas experimentalmente foi reduzida de forma significativa para facilitar a utilização em um programa de elementos finitos.

$$\varepsilon = \ln(1 + e) (B)$$

$$\sigma = s(1 + e)(C)$$

Para cada ensaio foi calculada a taxa de deformação média,  $\dot{\varepsilon}$  conforme a equação (D), na qual  $\Delta t$  representa o tempo total do ensaio e  $\varepsilon_{rup}$  representa a deformação de ruptura do material.

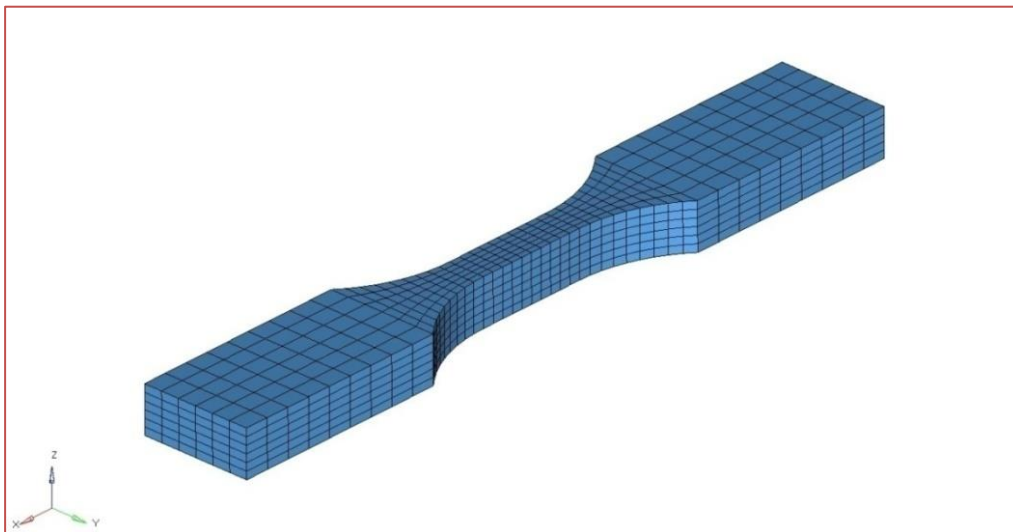
$$\dot{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{rup}}{\Delta t} (D)$$

Os parâmetros C e P da equação de Cowper-Symonds foram obtidos com a ferramenta de regressão não linear do software SAS® JMP® 11.0, sendo para tal, utilizados os valores da tensão de ruptura do material em função da taxa de deformação. Os valores da deformação de ruptura foram ajustados por uma reta em função do logaritmo natural da taxa de deformação, conforme necessário para sua respectiva utilização no modelo de material do LS-DYNA®.

O modelo de elementos finitos do corpo de provas, com as mesmas dimensões utilizadas no ensaio de tração, foi criado no software Altair® HyperMesh® 13.0, com uma malha do tipo mapeada com elementos hexaédricos, conforme mostrado na figura 1. A formulação do elemento com integração completa (nº 2) foi adotada por não necessitar da utilização de controles para prevenção de aparecimento de modos de hourglass.

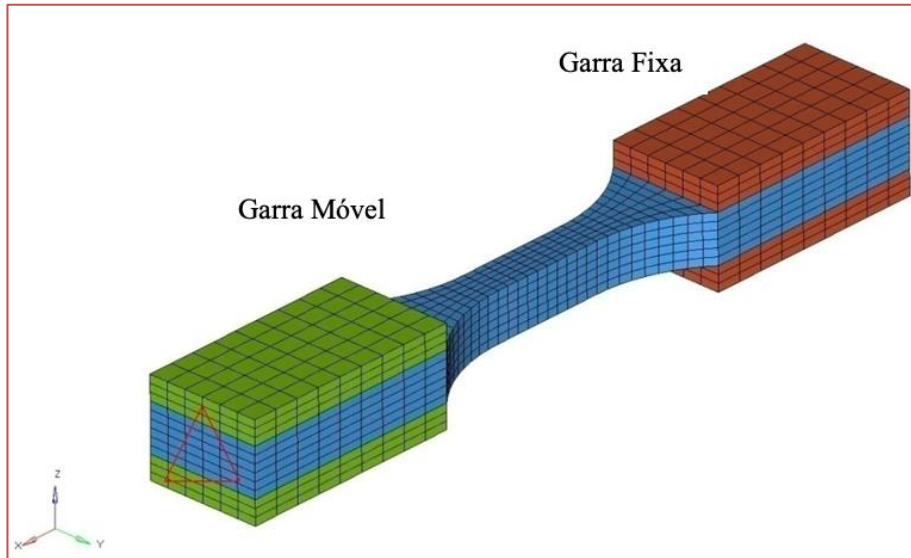
Adotou-se o modelo de material \*MAT\_089 – Plasticity Polymer para o corpo de provas e foram utilizados os parâmetros C e P da equação de Cowper-Symonds.

Figura 1 – Modelo de elementos finitos do corpo de provas utilizado na simulação do ensaio de tração.



As garras de fixação do equipamento de ensaio foram representadas por 2 pares de paralelepípedos com malha de elementos hexaédricos unidos aos elementos das extremidades do corpo de prova, conforme apresenta a figura 2. Para as garras de fixação, atribuiu-se o modelo de material \*MAT\_020 – Rigid Material, no qual foram aplicadas as condições de contorno. Para o componente denominado “garra fixa” aplicou-se a restrição em todos os graus de liberdade de translação. Para o componente “garra móvel” somente o grau de liberdade de translação no sentido longitudinal do corpo de prova foi mantido sem restrição.

Figura 2 – Modelo de elementos finitos do corpo de provas com as condições de contorno aplicadas.

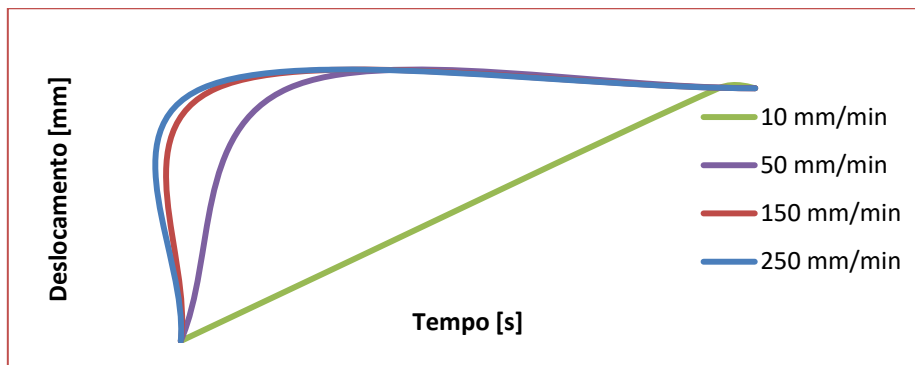


Na garra móvel aplicou-se um deslocamento  $\Delta L$  de 1,25mm, ocorrendo este ao longo do tempo, calculado em função da velocidade de ensaio  $v$ , conforme demonstrado pela equação (E).

$$t = \frac{\Delta L}{v} \quad (E)$$

As curvas referentes aos deslocamentos aplicados para cada velocidade de ensaio são apresentadas na figura 3.

Figura 3 – Curva de aplicação de deslocamento em função do tempo para cada velocidade de ensaio.

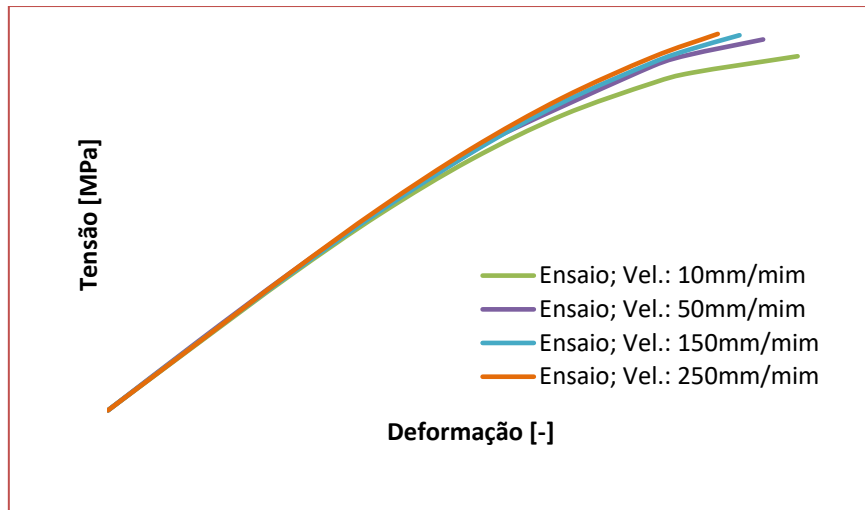


O software de pós-processamento ALTAIR® HYPERVIEW® 13.0 foi utilizado para obtenção dos valores de tensão e deformação, ambos em função do tempo, de um nó da região central do corpo de provas. Estes dados foram utilizados para a construção das curvas tensão-deformação computacionais.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

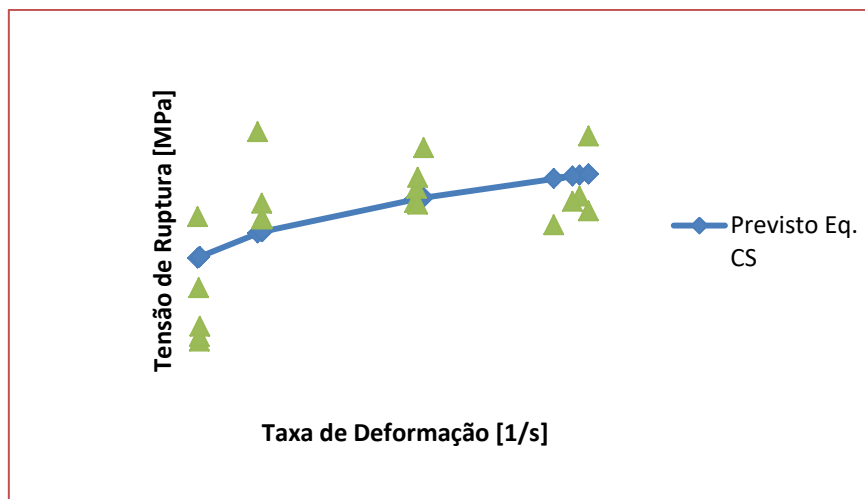
As curvas tensão deformação médias para cada velocidade de ensaio são apresentadas na figura 4, na qual pode ser observado um aumento na tensão de ruptura e uma redução na deformação de ruptura à medida que a velocidade de ensaio é aumentada.

Figura 4 - Curvas tensão-deformação experimentais para cada velocidade de ensaio.



Os valores de tensão de ruptura do material em função da taxa de deformação são apresentados na figura 5. Mostra-se também a curva que representa a equação de Cowper-Symonds, considerando os parâmetros  $C = 71,41$  e  $P = 2,07$ , obtidos via regressão não linear.

Figura 5 – Tensão de ruptura em função da taxa de deformação e ajuste com a equação de Cowper-Symonds.



Os valores da deformação de ruptura em função do logaritmo natural da taxa de deformação são apresentados na figura 6. A realização de uma regressão linear resultou nos valores de deformação de 0,037 e 0,033, respectivamente para a menor e para a maior taxa de deformação obtida no ensaio.

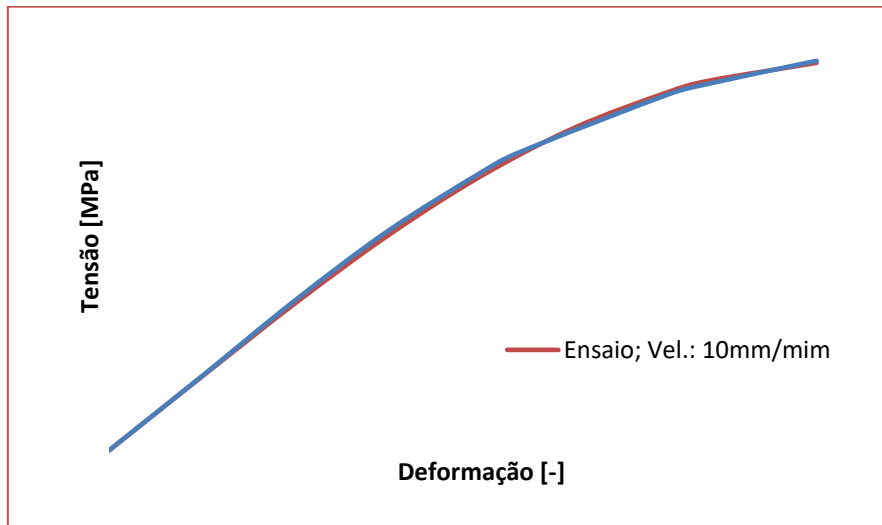


Figura 6 – Deformação de ruptura em função do logaritmo natural da taxa de deformação.



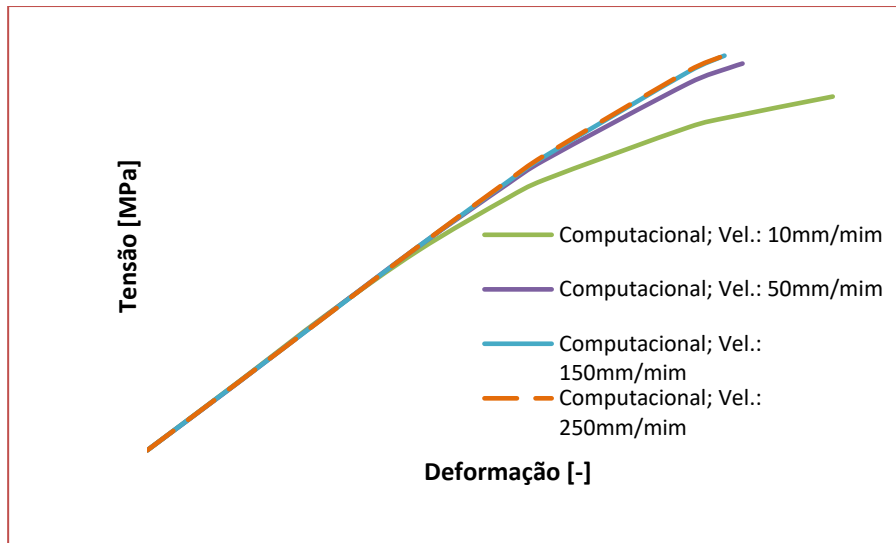
A figura 7 apresenta as curvas obtidas experimentalmente e computacionalmente sem a utilização dos parâmetros da equação de Cowper-Symonds. Neste caso é possível observar uma ótima aderência entre os dados experimentais e aqueles obtidos pela análise por elementos finitos.

Figura 7 – Comparativo sem consideração dos efeitos da taxa de deformação.



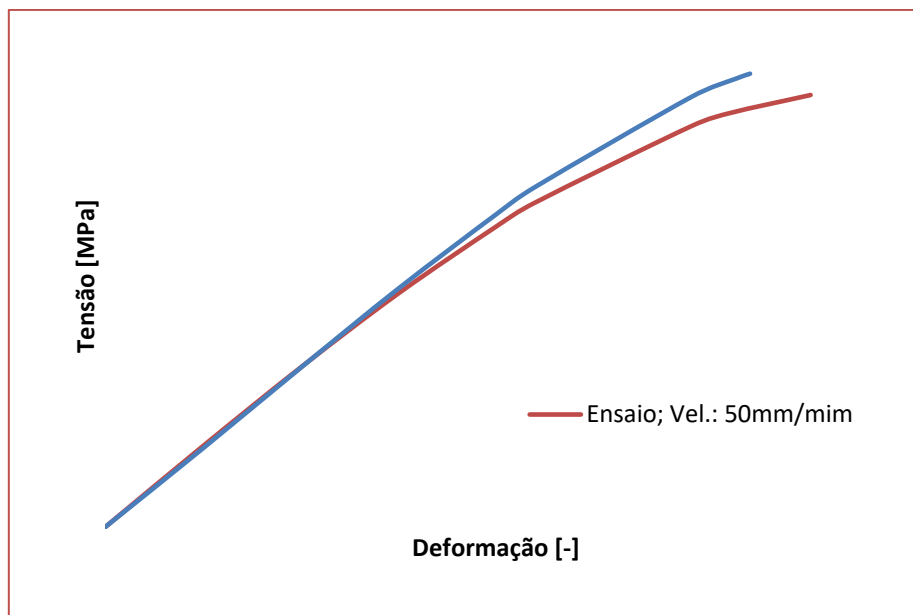
As curvas da tensão em função da deformação obtidas computacionalmente pela análise por elementos finitos são apresentadas na figura 8, na qual é possível constatar o aumento da tensão de ruptura do material quando se aumenta a taxa de deformação.

Figura 8 – Curvas tensão-deformação computacionais para cada velocidades de ensaio.



A figura 9 apresenta as curvas obtidas experimentalmente e computacionalmente para a velocidade de ensaio de 50 mm/min, onde pode ser observada uma elevação na rigidez do material. O mesmo fenômeno foi observado para as demais velocidades de ensaio.

Figura 9 – Curvas tensão-deformação experimental e computacional para a velocidade de ensaio de 50mm/min.



Na tabela 1 são apresentados os valores das médias da tensão de ruptura obtidas experimentalmente, os valores obtidos através da simulação com o programa de elementos finitos LS-DYNA® e respectivo erro percentual, o qual apresentou comportamento crescente com o aumento da velocidade do ensaio.

Tabela 1 – Valores de tensão de ruptura obtidos experimentalmente e computacionalmente.

Velocidade de Tração mm/min	Tensão Ruptura Média (Experimental) MPa	Tensão Ruptura (Simulação) MPa	Erro %
10	89,54	90,92	1,5
50	93,84	99,40	5,9
150	94,43	101,44	7,4
250	94,01	101,31	7,8

Os valores de deformação de ruptura são apresentados na tabela 2. Os valores obtidos nas simulações nas quais foram utilizados os parâmetros de Cowper-Symonds mostraram-se inferiores aos obtidos experimentalmente.

Tabela 2 – Valores de deformação de ruptura obtidos experimentalmente e computacionalmente.

Velocidade de Tração mm/min	Deformação de Ruptura Média (Experimental) -	Deformação de Ruptura (Simulação) -	Erro %
10	0,0369	0,0380	3,0
50	0,0347	0,0330	-4,9
150	0,0338	0,0320	-5,3
250	0,0324	0,0319	-1,5

#### 4 CONCLUSÕES

O modelo de material empregado foi capaz de reproduzir o fenômeno de aumento da rigidez e da tensão de ruptura do material em função do aumento da taxa de deformação. Foram obtidos valores de tensão de ruptura ligeiramente superiores aos obtidos experimentalmente, apresentando um erro máximo de 7,8 %. A ruptura dos corpos de provas na simulação ocorreu em níveis de deformação inferiores aos observados nos ensaios mecânicos, com a maior discrepância de -5,3 %.

#### AGRADECIMENTOS

À Whirlpool S.A e ao Laboratório de Mecânica Aplicada e Computacional do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo pelo fornecimento dos recursos computacionais necessários para a realização do trabalho. Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP) pela oportunidade de desenvolvimento dessa pesquisa.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Runesson, K. Constitutive Modeling of Engineering Materials - Theory and Computation - The Primer, Notas de Aula, Department of Applied Mechanics, Chalmers University of Technology, Göteborg, 2006.
- [2] Xiao, X. Dynamic tensile testing of plastic materials. Polymer Testing, v.27, n.2, p.164-178, 2008. doi:10.1016/j.polymertesting.2017.019.010.
- [3] ZRIDA, M.; LAURENT, H.; GROLLEAU, V.; RIO, G.; KHLIF, M.; GUINES, D.; MASMOUDI, N.; BRADAI, C. High-speed tensile tests on a polypropylene material. Polymer Testing, v.29, n.6, p.685-692, 2010. doi:10.1016/j.polymertesting.2010.05.007.

- [4] OMAR, M. F.; HAZIZAN, M. A.; Ahmad, Z. A. Measurement on strain rate sensitivity and dynamic mechanical properties of various polymeric materials. *Key Engineering Materials*. v.471-472, p.385-390, 2011. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.471-472.385.
- [5] YIN, Z.; WANG, T. Investigation of Tensile Deformation Behavior of PC, ABS, and PC/ABS Blends from Low to High Strain Rates. *Applied Mathematics and Mechanics (English Edition)*, v.33, n.4, p.455-464, 2012. doi:10.1007/s10483-012-1563-x.
- [6] LOBO, H.; CROOP, B. (2009). A robust methodology to calibrate crash material models for polymers. In: *NAFEMS World Congress*. Crete, Greece, 2007. Proceedings..., 2007, 14 p. Disponível em:
- [7] <http://www.datapointlabs.com/testpaks/2009/NAFEMS09.pdf>. Acesso em: 01 de abril de 2016.
- [8] NĂSTĂSESCU, V., ILIESCU, N. Upon Accompanying of the Experimental Testing of Materials by Numerical Analysis with FEM, *ACTA TECHNICA NAPOCENSIS, Applied Mathematics and Mechanics*, p. 173-178, 2010.
- [9] Erhart, T. Review of solid element formulations in LS-DYNA: properties, limits, advantages, disadvantages, In: *LS-DYNA-Forum – Entwicklerforum*, Stuttgart, Germany, 2011. Proceedings...
- [10] Tanimura, S.; TSUDA, T.; ABE, A.; HAYASHI, H.; JONES, N. Comparison of rate-dependent constitutive models with experimental data. *International Journal of Impact Engineering*, v.69, p.104-113, 2014.
- [11] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D638. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM International, 2010.

# Capítulo 19

## *Ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sintetizada por reação de combustão e seu uso na biomedicina: Avaliação preliminar na imobilização da glicoseoxidase (GOX)*

*Allana Layla Costa do Nascimento*

*Izabelle Lizziane Temóteo de Albuquerque*

*Raphael da Silva Eduardo*

*Marcelino Guedes Lima*

*Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa*

*Líbia Conrado de Sousa Oliveira*

**Resumo:** Neste trabalho propomos sintetizar nanopartículas de ferrita Ni-Zn ( $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ ) por reação de combustão com o objetivo de obter material híbrido a partir da silanização com agente silano e avaliar sua influência na imobilização da glicoseoxidase (GOX). A modificação da superfície das nanopartículas ocorreu pelo método de refluxo com agente, 3-aminopropiltrimetoxisilano e as amostras foram caracterizadas quanto a estrutura, morfologia e propriedades magnéticas, e testadas na imobilização da GOX. Os resultados indicaram que a síntese por reação de combustão foi eficiente para produção de ferrita  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ . A silanização das NPM's em estudo foram comprovadas pelas bandas características de ligações observadas pelo FTIR e ocasionou uma redução na magnetização de saturação das amostras mantendo seu comportamento ferrimagnético adequado ao uso em aplicações biomédicas. As amostras, de ferrita pura e silanizadas possibilitaram a imobilização da glicose, sendo a com 10% de agente silano mostrou-se maior capacidade adsortiva. Concluindo que o material da síntese ferrita ( $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ ) obteve resultados quanto a estrutura e reprodutibilidade promissora para uso como biossensores.

**Palavras-chave:** nanopartículas magnéticas, modificação de superfície, glicoseoxidase.

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria da nanotecnologia está crescendo rapidamente e promete que as mudanças substanciais terão impactos econômicos e científicos significativos, além de ser aplicável a uma grande variedade de áreas, como engenharia aeroespacial, nano-eletrônica, de recuperação ambiental e de saúde médica. Desta forma, as nanopartículas magnéticas (NPM's) têm sido foco emergente de pesquisas científicas recentes. Com base nas suas propriedades, em especial as magnéticas, as ferritas estão sendo usadas em muitos dispositivos como ímãs permanentes, dispositivos de armazenamento de dados (REISS e HUTTEN, 2005), imagens por ressonância magnética (ZHU et al., 2013;), catálise (ENSAFI e ALLAFCHIAN, 2013; DANTAS et al., 2018), entre outras aplicações. Ademais, devido a possibilidade de manuseio de suas propriedades intrínsecas, unidas as propriedades advindas do seu processamento, pode resultar na evolução de aplicações potenciais em novas áreas como a biomédica (tais como, tratamento de hipertermia para o câncer (TSENG et al., 2014), carreadores de fármacos (YE et al., 2014), e imobilização de enzimas (ZIEGLER-BOROWSKA et al., 2014)).

Assim, a característica mais importante para a aplicação de NPM's é o comportamento superparamagnético de núcleos magnéticos com relativa alta magnetização de saturação. Embora nanopartículas de  $Fe_3O_4$  venha sendo tradicionalmente utilizadas em medicina, outras nanopartículas, como por exemplo as da ferrita de Mn vem recebendo atenção especial devido à sua maior magnetização de saturação e relaxação como agente de contraste em ressonância magnética. Nanopartículas da ferrita de Co são também bons candidatos para o tratamento de hipertermia por causa da sua elevada coercividade e anisotrópica magnetocristalina.

Contudo, as aplicações biológicas impõem algumas exigências especiais, por exemplo, os ferrofluidos de óxido de ferro se tornam indesejáveis porque os átomos de ferro são fracamente distinguíveis dos átomos da hemoglobina. Uma solução possível é a utilização de nanopartículas de ferritas puras e mistas ( $MFe_2O_4$  onde  $M = Co, Mn, Ni, Zn, Cu, Ni-Zn, Ni-Cu-Zn$ , etc.), de forma que se concilie uma gama de propriedades magnéticas. Estas ferritas têm atraído atenção especial devido a economia de tempo para sua obtenção, e por causa de sua baixa toxicidade inerente, facilidade de síntese, estabilidades físicas e químicas, e propriedades magnéticas adequadas. Uma outra importante exigência para aplicações biomédicas é o revestimento das nanopartículas, de forma a promover a estabilização necessária para mantê-las em suspensão em determinadas soluções, evitando possíveis agregações de partículas.

Quanto ao revestimento das nanopartículas, a literatura vem reportando que entre várias classes de nanopartículas, as de núcleo/revestimento, no entanto, são as mais promissoras para diferentes aplicações biomédicas devido às várias vantagens sobre as nanopartículas simples. Desta maneira, a investigação biomédica com aplicações de diferentes tipos de nanopartículas revestidas são classificadas em termos de cinco grandes aspectos, como: ressonância magnética, biossensor, administração de drogas específicas, interação DNA/RNA e transferência de genes-alvo.

A modificação de nanopartículas por meio de tratamentos químicos (tais como a absorção de agentes silano de acoplamento) é um método útil para melhorar a estabilidade de dispersão das nanopartículas em vários meios líquidos, uma vez que as transforma num híbrido inorgânico/orgânico. A superfície de uma nanopartícula não modificada é coberta por apenas grupos  $-OH$ , enquanto a superfície de uma nanopartícula modificada com silano é coberta com as moléculas do próprio agente silano, logo, as partículas modificadas permitem um comportamento diferenciado dentro de solventes orgânicos ou matrizes poliméricas quando comparados com as partículas não modificadas, ou seja, as partículas modificadas apresentam uma melhor dispersão em ambos os meios (KANGO et al., 2013).

Os materiais híbridos vêm apresentando grandes avanços médicos inovadores uma vez que oferecem a oportunidade de combinar as propriedades desejáveis do polímero orgânico, como elasticidade e flexibilidade, com as propriedades dos sólidos inorgânicos, tais como rigidez, resistência química, estabilidade térmica e química (KURAYAMA et al., 2010 e LEAL et al., 2018). Em toda a literatura científica observa-se a constante utilização de materiais híbridos, principalmente aqueles compostos por nanopartículas magnéticas e agentes silanos, para a imobilização da enzima GOX. Alguns exemplos são: magnetita@tetraetilortossilicato (WANG et al., 2012), óxido de grafeno@concanavalina A (ZHOU et al., 2012), ferrita de cobalto @TEOS + 3-aminopropiltriétoxisilano (LEE et al., 2012), hematita@3-aminopropiltriétoxisilano (ALBUQUERQUE et al., 2017), ferrita de cobalto@glutaraldeído (WANG et al., 2011), ferrita de níquel@3-aminopropiltriétoxisilano (LEAL et al., 2018), entre outras.

As ferritas são materiais extremamente viáveis para obtenção de híbridos principalmente pelas suas propriedades magnéticas e capacidade de conjugação com materiais orgânicos ou organometálicos (SANTOS, 2014).

### 1.1. MATERIAIS HÍBRIDOS

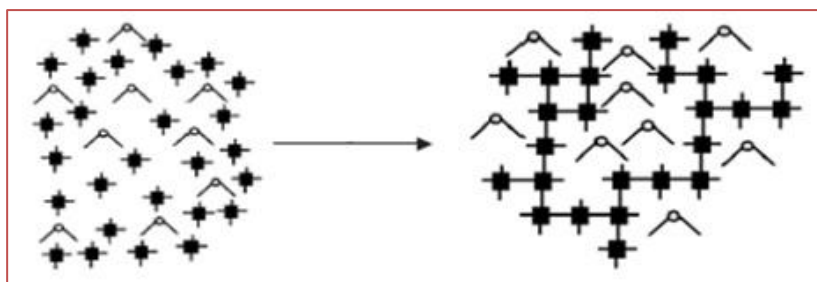
Os materiais híbridos podem ser amplamente definidos como materiais sintéticos contendo uma mistura íntima entre os componentes orgânicos e inorgânicos. Esta mistura produz uma sinergia que fornece a esses materiais uma série de propriedades melhoradas em relação aos precedentes individuais, através da seleção dos componentes orgânicos e inorgânicos bem como da escolha apropriada das condições para a sua articulação e transformação (AZEVEDO et al., 2013).

Esses materiais são homogêneos, devido à mistura dos componentes em nível molecular, usualmente em escala de nanômetro a sub-micrômetro (100-1000 nm). Embora tais materiais sejam macroscopicamente homogêneos, suas propriedades refletem a natureza química dos componentes pelos quais foram formados. Em um material híbrido a fase inorgânica pode ser constituída por sílica ou siloxanos (BENVENUTTI et al., 2009).

Desta maneira, existem diversos métodos para a preparação de materiais híbridos, tais como: mistura polimerização *in situ*, automontagem, método sol-gel, hidrotermal, entre outros (MAO et al., 2012; PHAN, MARIATTI e KOH, 2016; SHAHNAVAZ, WOI e ALIAS, 2015; MOLAEI et al., 2015). De acordo com a natureza da interface entre os componentes inorgânicos e orgânicos, os materiais híbridos podem ser classificados em três classes. Conforme descrito por Messori et al. (2011) que relataram a preparação de materiais híbridos das classes I, II e III.

**Classe I:** são os materiais preparados por diferentes rotas sintéticas (Figuras 1 a 3), onde não existem ligações covalentes ou iônicas, entre os componentes orgânicos e inorgânicos. Desta forma, nesta classificação só existem fracas interações de Van der Waals, pontes de hidrogênio ou forças eletrostáticas. Nesta classificação, componentes orgânicos (corantes, catalisadores, etc) podem ser imobilizados numa rede inorgânica, basicamente pela mistura homogênea destas moléculas, em solução, com precursores inorgânicos da rede, em um solvente comum. Durante o processo de policondensação do precursor inorgânico, as moléculas orgânicas ficam aleatoriamente dispersas, e no ponto de gel, ficam aprisionadas nos interstícios da rede inorgânica, permanecendo neles após a remoção do solvente como se pode observar por meio da Figura 1.

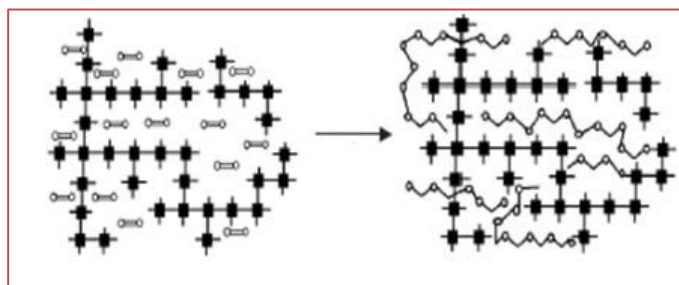
Figura 1 – Moléculas orgânicas ( $\curvearrowright$ ) imobilizadas numa rede inorgânica ( $+ + +$ ) preparada via sol-gel, a partir de precursores inorgânicos ( $+ +$ )



Fonte: JOSÉ e PRADO, 2005.

Monômeros orgânicos podem ser penetrados nos poros de uma matriz inorgânica e, polimerizados, em processos que têm início por radiação UV, por aquecimento ou por iniciadores de polimerização. O polímero resultante fica entrelaçado à rede inorgânica, gerando uma rede polimérica semi-interpenetrante (semi-IPN) orgânico-inorgânica, conforme apresentado na Figura 2.

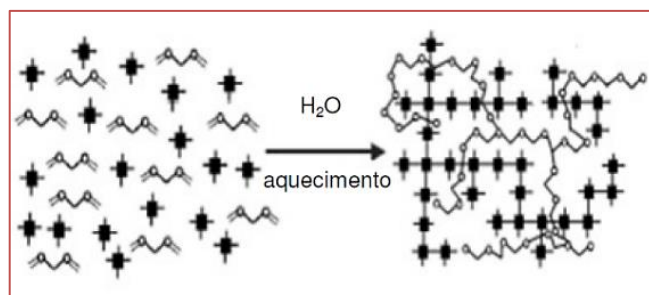
Figura 2 – Monômeros orgânicos (—) embebidos em uma matriz inorgânica (+ + +) seguida da polimerização, gerando o correspondente polímero (—).



Fonte: JOSÉ e PRADO, 2005.

Ocorre à incorporação de partículas inorgânicas em polímeros orgânicos pela rota convencional, através da mistura de polímeros (ou o pré-polímero) e as partículas inorgânicas. Pela formação simultânea de duas redes independentes, a partir de precursores orgânicos e inorgânicos, adequadamente funcionalizados, sem ligação química entre as fases, conforme mostra a Figura 3. Neste caso, o produto pode ser descrito como uma verdadeira rede polimérica interpenetrante (IPN).

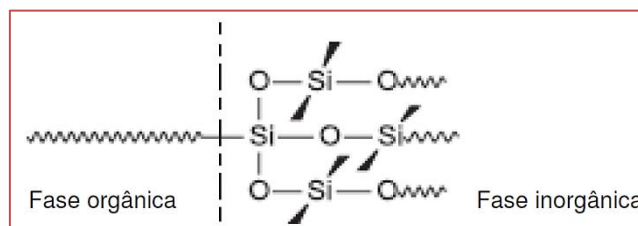
Figura 3 – Formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos (—) e precursores inorgânicos (+).



Fonte: JOSÉ e PRADO, 2005.

**Classe II:** Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos de estruturas nas quais os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados de forma covalente ou iônico-covalente, conforme esquematizado na Figura 4.

Figura 4 – Material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases.

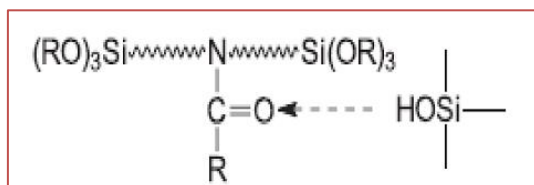


Fonte: JOSÉ e PRADO, 2005.

**Classe III:** Baseada na combinação dos dois tipos de interação descritos nas classes I e II. Um exemplo deste híbrido é o material obtido por um polímero orgânico contendo grupos alcoxissilanos,  $(\text{SiOR})_3$ , hidrolisáveis, e grupos aceptores de hidrogênio (carbonila, amina, imida, etc.), conforme esquematizado na Figura 5.



Figura 5 – Material híbrido orgânico-inorgânico formado por ligações covalentes apresentando pontes de hidrogênio.



Fonte: JOSÉ e PRADO, 2005.

Desse modo, pode-se observar a importância da conexão entre os diferentes materiais inorgânicos. Um dos principais fatores na escolha dos materiais híbridos está na possibilidade de combinar as vantagens dos polímeros orgânicos (fácil processabilidade, baixa densidade, flexibilidade) e dos materiais inorgânicos (alta resistência mecânica, transparência, boa resistência química e estabilidade térmica) (KARATAS et al., 2009; KUAN et al., 2003).

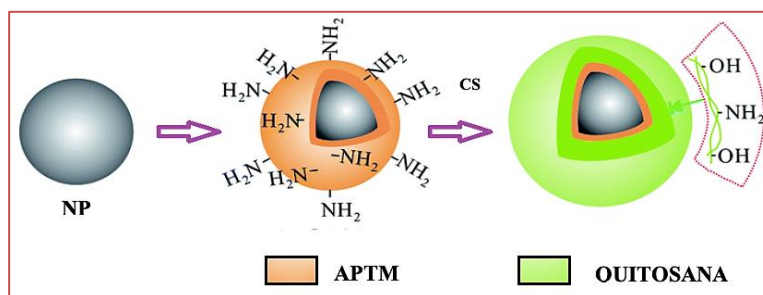
No entanto, devido à diferença de natureza da ligação química nestes materiais, a interação na camada interfacial é muito fraca. Este problema pode ser resolvido com a introdução de agentes de acoplamento (LUNG e MATINLINNA, 2012). Os agentes de acoplamento são utilizados como agentes promotores, dispersantes, agentes de reticulação, e modificadores de superfície que visa à otimização da adesão na interface (SHARMIN et al., 2012).

A modificação da superfície de nanopartículas de óxidos metálicos, por exemplo, com compostos orgânicos, tais como agentes silano de acoplamento, tem sido empregado para reduzir a energia de superfície e diminuir sua tendência de aglomeração (MIRZABE e KESHTKAR, 2015; JAFARZADEH et al., 2015). Estes agentes silanos são compostos organo-silício que tem dois diferentes grupos funcionais, incluindo um que reage com materiais orgânicos e um que reage com materiais inorgânicos (NPM's). A fórmula geral para o agente de acoplamento silano tipicamente mostra duas classes de funcionalização ( $X-(CH_2)_n-Si-R_3$ ). O X representa os grupos orgânicos funcionais, como por exemplo: amino, metacril, epóxi, etc., enquanto o R representa grupos funcionais como metoxi, etoxi, etc. (BROCHIER SALON et al., 2008; SIRIWONG, SAE-OUI e SIRISINHA, 2014).

Normalmente, o grupo (-OH) existe na superfície das NPM's, o qual é usado como ponto de reação (NANAYAKKARA, LARISH E GRASSIAN, 2014). O processo de acoplamento pode ser realizado por meio de uma reação química entre os grupos trialcóxi do agente silano e os grupos hidroxilas na superfície das NPs.

Estes grupos silano podem ter diferentes porções orgânicas numa extremidade do agente silano e um grupo funcional na outra extremidade para posterior ligação com outras moléculas. A modificação da superfície das NPs de óxidos metálicos com agentes silanos (APTMS, APTS, TEOS, etc.) melhora a compatibilidade da superfície das NPs (hidrofílicas) com a superfície de um polímero hidrofóbico (neste estudo, a quitosana). Também melhora a estabilidade de dispersão em meio orgânico. PEG, amina, vinil e fenil são alguns dos grupos funcionais populares na outra extremidade destes agentes silanos. A Figura 6 ilustra de forma simples o que acontece com as NPM's após modificação da superfície por meio da adição do agente silano APTMS e funcionalização com quitosana (CS).

Figura 6 – Demonstração esquemática da modificação de superfície de uma NPM com o agente silano APTMS, seguido da funcionalização com quitosana (CS).



Fonte: Autoria Própria, 2015.

## 1.2 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Na última década, o foco da pesquisa científica sobre nanopartículas magnéticas (NPM's) têm atraído muita atenção devido as suas excelentes propriedades físicas, eletrônicas, ópticas, mecânicas, químicas, superparamagnetismo, fácil separação sob externos campos magnéticos, forte capacidade de adsorção e atividades biológicas que podem ser exploradas em vários tipos de aplicações bionanotecnológicas (HASHEMI-MOGHADDAM et al., 2016).

Cada ano que passa, vários tipos de nanopartículas magnéticas (NPM's) vem sendo desenvolvidas e testadas em inúmeras aplicações como, por exemplo, catálise (GOYAL et al., 2015), resíduos de tratamento de água, têxteis, tintas, distribuição de medicamentos, imagem de ressonância magnética (MRI) (SATTARAHMADY et al., 2015; LENG et al., 2015), engenharia de tecidos e tratamento de câncer (WANG et al., 2016; KANGO et al., 2013), imobilização e isolamento de várias enzimas e biomoléculas, carreadores de fármaco, agentes diagnósticos magneticamente guiados, biossensor, hipertermia (KILINÇ, 2016; SU et al., 2015; ARANA et al., 2016), tais aplicações emanam sobretudo do tamanho nanométrico das NPM's (LENG et al., 2015).

As nanopartículas magnéticas (NPM's) são definidas como materiais com tamanho de partícula entre 1-100 nm, o que resulta em uma elevada área de superfície específica, que favorece tanto a reatividade das NPM's com átomos da superfície dos centros ativos quanto às tornam fáceis de serem manipuladas sob a influência de um campo magnético externo exibindo um fenômeno de superparamagnetismo, ou seja, elas são desmagnetizadas espontaneamente sem necessitar da ação do campo magnético externo, o que tende a reduzir o risco de agregação das NPM's (KANIMOZHI e PERINBAM, 2013).

Dessa forma, é notável a relação entre o comportamento magnético das NPM's e o tamanho e forma das partículas magnéticas, que são também fatores de influência sobre a sua estabilidade química e térmica. Assim, o pequeno tamanho, a alta dispersibilidade, a morfologia uniforme, e o magnetismo são normalmente necessários para a aplicação da nanopartículas magnéticas na área biomédica (LIN et al., 2013).

Para aplicações práticas de nanopartículas à terapia "in vivo", a absorção celular e o comportamento intracelular são importantes. No que diz respeito à absorção celular as NPM's a exemplo da magnetita conduz a uma terapia eficaz em células cancerosas, pois, os tecidos normais e células também interiorizam a magnetita que pode direcionar o fármaco para o alvo pela ação de um campo magnético (SHUNDO et al., 2012).

Quanto à dispersibilidade Kanimozhi e Perinbam (2013) mostraram que as NPM's modificadas suas superfícies com amino-silanos mostraram boa dispersão em água, metanol, etanol e isopropanol. Por outro lado, nos solventes n-hexano e acetato de etila as partículas se agregaram e logo sedimentaram na parte inferior. Portanto, foi observado que as NPM's apresentam maior dispersão em solventes hidrofílicos.

De maneira geral, as aplicações biomédicas das NPM's compreendem as que envolvem sua administração dentro do organismo (in vivo) e as externas ao organismo (in vitro). As aplicações in vivo ainda podem ser classificadas em terapêuticas (hipertermia e carregamento de drogas) e diagnósticas (imagens de ressonância magnética nuclear), enquanto as aplicações in vitro compreendem essencialmente as de diagnósticos (separação/ seleção celular) (LACAVA e MORAIS, 2004).

Os estudos da nanopartículas visando aplicações biomédicas vêm crescendo cada vez mais nos últimos anos. Em relação ao câncer, as NPM's são estudadas para diagnóstico, liberação controlada de fármacos, terapia gênica, bioseparação, hipertermia, fototerapia, quimioterapia, diagnóstico por imagem, dentre outros (AHMAD et al., 2015).

Embora os metais puros (Fe, Co, Ni) possua maior magnetização de saturação, são altamente tóxicos e extremamente sensíveis à oxidação, assim, tais nanopartículas não são relevantes para aplicações biomédicas. Contrastando, os materiais a base de óxidos de ferro são menos sensíveis à oxidação e, por conseguinte, pode dar uma resposta magnética estável, são candidatos promissores devido à sua biocompatibilidade e facilidade relativa para funcionalizar – formar pontes de conjugação com outras moléculas (SHARIFI, 2012). As nanopartículas podem ser usadas para aplicações em sistemas biológicos, sendo utilizadas para fins de diagnósticos, laboratoriais e terapêuticos.

### 1.3 FERRITA DE NI-ZN

As ferritas Ni-Zn são consideradas como uma das mais versáteis e a mais tecnologicamente e cientificamente estudada, devido à sua alta resistividade elétrica (10-107  $\Omega\text{m}$ ) (HOODA, 2017) e baixas perdas por correntes parasitas em altas frequências. Os íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  tendem a ocupar respectivamente os sítios octaédricos e tetraédricos, permitindo a variação das propriedades intrínsecas do material por meio da manipulação da estequiometria desses cátions. Esta característica torna um material tão interessante científica e tecnologicamente (PAULO, 2006). Elas são materiais cerâmicos ferrimagnéticos conhecidos como materiais magnéticos mole, pertencentes ao grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ .

A ferrita mista Ni-Zn é uma cerâmica ternária ferrimagnética formada por uma mistura dos óxidos de metais divalentes NiO, ZnO e óxido de metal trivalente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Sua estrutura cristalina é baseada na estrutura do espinélio inverso que é composta por oito unidades do tipo  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , onde A corresponde ao cátion divalente nos interstícios tetraédricos e B ao cátion trivalente nos interstícios octaédricos da estrutura cúbica de face centrada formada pelos átomos de oxigênio.

Em Vieira (2009), a célula unitária da ferrita Ni-Zn mista do espinélio inverso pode ser representada pela fórmula  $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})[\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$ . Os íons de oxigênio formam um sistema de empacotamento fechado de face centrada. Os íons metálicos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) na rede espinélio podem ocupar as duas posições de simetria diferentes (sítios tetraédricos e octaédricos). Se os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  estiverem distribuídos igualmente em ambos os sítios, seus momentos magnéticos se cancelam e a magnetização total, portanto, deve ser resultante dos momentos magnéticos dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  (magnético), os quais se encontram nos sítios octaédricos da rede espinélio. O momento magnético total é resultante apenas da fase inversa (SANTOS, 2012).

Por outro lado, os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  podem não estar distribuídos igualmente nos sítios tetraédricos e octaédricos, o que pode ocorrer devido ao aumento do momento magnético molecular pela adição de ferrita com estrutura espinélio normal, como por exemplo,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Neste caso, os íons de  $\text{Zn}^{2+}$  vão ocupar o sítio tetraédrico e forçar um número igual de íons  $\text{Fe}^{3+}$  a saírem do sítio tetraédrico para o octaédrico, o que provoca um aumento adicional de magnetização nos sítios octaédricos. Então, o momento magnético é resultante da presença das fases normal e inversa. Dessa forma, é possível produzir um grande número de ferritas Ni-Zn com magnetização intrínseca, pela substituição adequada dos íons metálicos (COSTA, 2003), o que torna este material tão interessante científica e tecnologicamente permitindo uma grande variedade de suas propriedades e consequentemente de suas aplicações.

Assim, podemos concluir que o momento magnético das ferritas será resultante da presença das fases normal e inversa. Dessa forma, é possível produzir um grande número de ferritas Ni-Zn com magnetização intrínseca, pela substituição adequada dos íons metálicos (WU et al., 2018).

Variados métodos tem sido avaliado para obtenção de ferritas em escala laboratorial, como por exemplo: sol-gel, precursores poliméricos, co-precipitação, combustão e Pechini. O método de síntese de ferritas por reação de combustão tem permitido obtenção de ferritas homogêneas, puras, nanocristalinas além de ser um método simples, de baixo custo e rápido, com reprodutibilidade dos produtos além de ser promissor para a fabricação de diferentes sistemas cerâmicos em nanoescala (SANTOS et al., 2014).

### 1.4 BIOSSENSORES DE DETECÇÃO DE GLICOSE

Testes de glicose rápidos e práticos podem ser efetuados através de biossensores que se baseiam no sinal elétrico (corrente ou tensão) criado na oxidação da glicose pela enzima glicose oxidase (GOX). A reação bioquímica de oxidação da GOX pode alterar o pH do meio devido à formação de ácido glucônico, criando uma diferença de potencial (biossensor potenciométrico). A polarização do eletrodo pode gerar uma corrente devido à oxidação do peróxido de hidrogênio (biossensor amperométrico). O sinal amperométrico produzido é diretamente proporcional à concentração de glicose presente na amostra a ser analisada (VIEIRA, 2009).

Os biossensores são dispositivos analíticos que convertem uma resposta biológica em um sinal elétrico, com o objetivo de detectar substâncias ou condições específicas. Os biossensores têm sido desenvolvidos para detectar ou mensurar a temperatura corporal, pressão arterial, pH, glicose, enzimas, anticorpos, bactérias específicas, entre outros usos. Um biossensor é composto por um receptor, que entra em contato com um componente biológico ativo (por exemplo, sangue e urina); um transdutor físico-químico e um processador eletrônico do sinal (HE et al., 2012).

Biossensores baseados em transdutores eletroquímicos são os mais usados para análises clínicas. Os biossensores amperométricos têm a vantagem de usar uma técnica eletroquímica, onde substâncias químicas eletroativas são oxidadas ou reduzidas em eletrodos metálicos inertes. A maioria dos biossensores amperométricos usa enzimas como elemento reconhecedor do material biológico (CASH e CLARK, 2010).

O desenvolvimento dos biossensores de glicose se deu no início da década de 1920, com o cirurgião canadense Frederick Banting e seu assistente Charles Best, os quais desenvolveram métodos analíticos para a determinação de glicose no sangue e urina. Clark e Lyons em 1962 publicaram pela primeira vez um artigo descrevendo um biossensor de glicose, iniciando assim a busca pela tecnologia de monitoramento de glicose no Hospital Infantil de Cincinnati, Ohio, EUA (CASH e CLARK, 2010).

Os dispositivos de monitoramento de glicose no sangue (BGMD) são uma parte integrante do dia-a-dia dos pacientes portadores de diabetes. Estes dispositivos evoluíram tremendamente nas últimas quatro décadas em termos de miniaturização, resposta rápida, maior especificidade, simplicidade, captação indolor de amostra e utilização de softwares de gerenciamento de dados mais sofisticados. A grande maioria dos biossensores produzidos no mundo é empregada para a detecção de glicose, totalizando cerca de 10 bilhões de ensaios sendo realizados em todo o mundo a cada ano. O mercado de detectores de glicose no sangue é altamente lucrativo, uma vez que é responsável por 85% do mercado total dos biossensores (SHEU et al., 2011).

Nos EUA, a projeção foi de que o mercado dos biossensores para detecção de glicose tenha atingido a marca dos 6,1 bilhões dólares em 2012, sendo este dominado por um pequeno número de grandes empresas de diagnóstico, tais como: *Abbott, Roche Diagnostics, Bayer, Minimed e LifeScan*. Os pré-requisitos essenciais para um BGMD de sucesso são: facilidade de uso, apresentação simples, maior precisão e confiabilidade, baixo custo, memória aprimorada e sofisticada baseada em softwares de gerenciamento de dados (SHEU et al., 2011).

O biossensor clássico de glicose é um biossensor enzimático com um transdutor óptico ou amperométrico. A enzima catalisa a conversão de um analito em uma molécula que pode ser mensurada. As enzimas mais usadas nos biossensores de glicose são hexokinase, glicose oxidase (GOX) e epirroloquinolinas desidrogenase de glicose-quinona (PQQ-GDH).

A enzima glicose oxidase (GOX) oxida seus substratos e precisa de oxigênio como um co-substrato, re-oxidando a enzima ao estado inicial, de acordo com a equação 1 e na Figura 7:

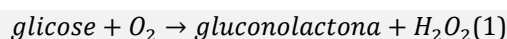
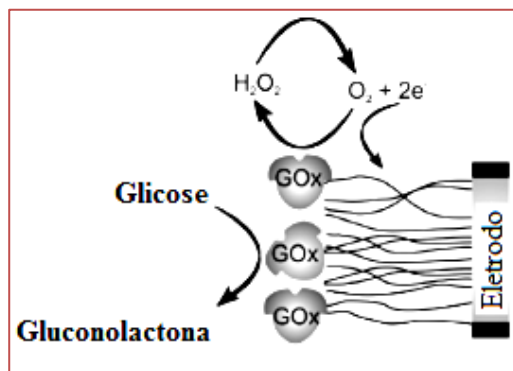


Figura 7 – Um esquema da detecção da glicose em biossensores.



Fonte: Adaptado de Dolatabadi, 2013.

Para os sensores microeletrônicos, o consumo de oxigênio e a mudança de pH, devido a dissociação de gluconolactona (ácido glucônico) e mais proeminente de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, são mensuradas por métodos ópticos ou microeletroquímicos. Um dos problemas desse método é a necessidade do oxigênio para a reação da GOX (equação 1), pois o sangue venoso utilizado para medição da glicose apresenta baixa concentração de oxigênio. Isso foi superado com o uso de mediadores eletroquímicos ativos (URBAN, 2009).

O substrato para sensores de glicose sanguínea descartável é de papel ou polímero, como o poliéster Melinex. As enzimas usadas são: PQQ-GDH, NAD-GDH, FAD-GDH ou GOX, que são misturadas a um mediador redox no eletrodo e depositadas na área do sensor. Os biossensores de glicose diferem no volume de sangue necessário, no design, material do eletrodo, no tipo de mediador redox e métodos de medição (amperométrico ou colorimétrico) (NEWMAN et al., 2005).

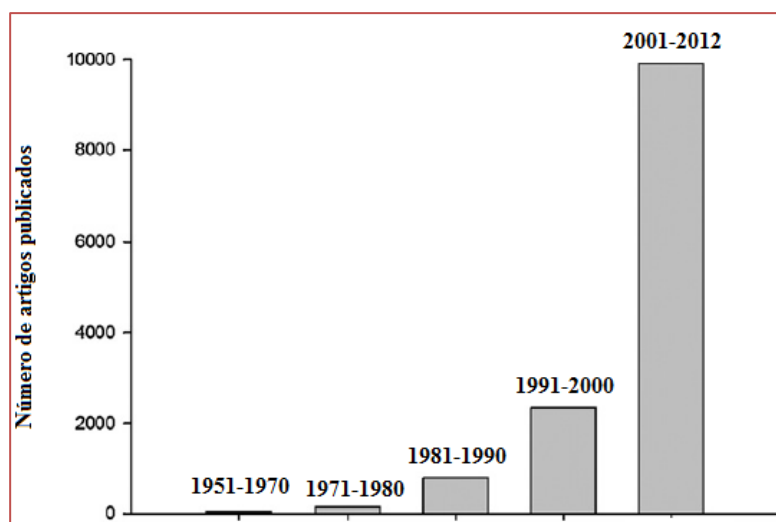
Existem várias gerações de biossensores eletroquímicos com base na GOX, que usavam uma camada de GOX para reconhecer a glicose e gerar um sinal eletroquímico. Este sinal é transferido da enzima através da redução do  $O_2$  à  $H_2O_2$  (1ª geração de sensores de glicose); ou redução de outro mediador químico (2ª geração) (CASH e CLARK, 2010).

Quase todos os dispositivos comerciais de monitoramento de glicose no sangue (BGMD) utilizam um biossensor eletroquímico produzido em larga escala, de custo-benefício alto, porém aceitável, que é capaz de detectar rapidamente a glicose. Esses BGMD usam dispositivos automáticos (lanceta) para furar o dedo do diabético para retirar a amostra de sangue, o que é doloroso já que o indivíduo tem de medir glicose no sangue muito frequentemente, ou seja, mais de quatro vezes por dia. Assim, houve uma busca tremenda nas últimas décadas para se desenvolver um BGMD melhorado e com a necessidade de amostra de sangue reduzida, menos de  $1\mu L$ , e com os aspectos dolorosos minimizados pelo emprego de locais alternativos de amostragem (braço, mão, orelha), além de usar lancetas de menor calibre (VASHIST, 2012).

No entanto, mesmo com o desenvolvimento dos BGMD minimamente invasivos, os cientistas têm buscado a obtenção sensores subcutâneos para determinar a concentração de glicose no fluido intersticial da pele. Mas este tipo de biossensor possui de limitações com relação ao desconforto causado aos pacientes, a exigência de calibração contínua e alta susceptibilidade a incrustação. Portanto, o desenvolvimento de técnicas não-invasivas de detecção de glicose (NGM) parece ser a única maneira de obter-se uma tecnologia de monitoramento de glicose para diabéticos sem dor. Este é o principal estimulante para as pesquisas contínuas no campo da NGM. Na última década, vários esforços têm se concentrado nessa área, o pode ser refletido pelo grande número de publicações de artigos de NGM, como mostra a Figura 8 (VASHIST, 2012).

Vários dispositivos NGM estão sendo comercializados, podendo-se citar alguns como o GlucoWatch® G2 e o Pendra®, dois dispositivos NGM na forma de um relógio de pulso, aprovados pela FDA (*Food and Drug Administration*) em 2001 e 2003, respectivamente, porém utilizados como auxiliares para medidores de glicose no sangue convencionais (invasivos) (VASHIST, 2012).

Figura 8 – Evolução no número de artigos publicados com técnicas não invasivas de detecção de glicose (NGM).

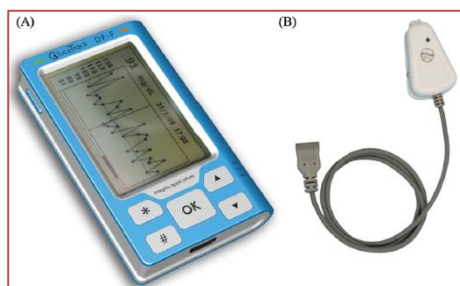


Fonte: Adaptado de Vashist, 2012.

O GlucoTrack™, dispositivo NGM portátil, de medição em tempo real e contínuo (Figura 9), que determina a concentração de glicose no sangue, utilizando três técnicas NGM, o eletromagnético, ultra-som e capacidade de calor. E por fim, o C8 MediSensors (Figura 10), um NGM não portátil e de detecção contínua,

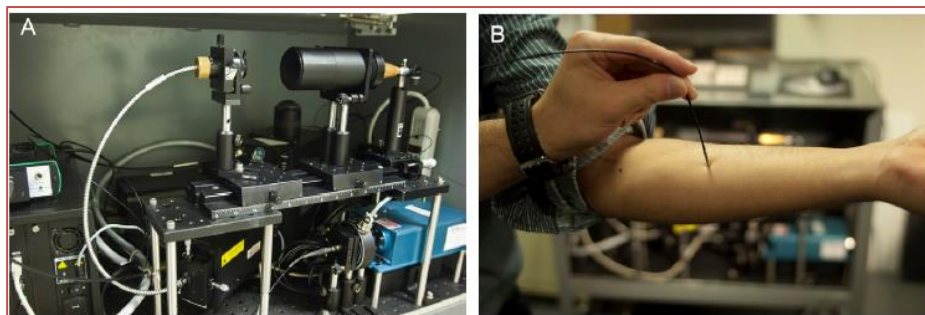
baseado em espectroscopia de Raman, resistente à água, mas não à prova de água, que realiza uma medição de glicose simples em cerca de 3 minutos, com precisão comparáveis aos medidores de glicose no sangue convencionais (VASHIST, 2012).

Figura 9 – GlucoTrack™, dispositivo NGM portátil. (a) Unidade de monitoramento e (b) Pinça auricular.



Fonte: Vashist, 2012.

Figura 10 – C8 MediSensors, dispositivo NGM não portátil (a) Unidade de monitoramento e (b) Haste de detecção.



Fonte: Vashist, 2012.

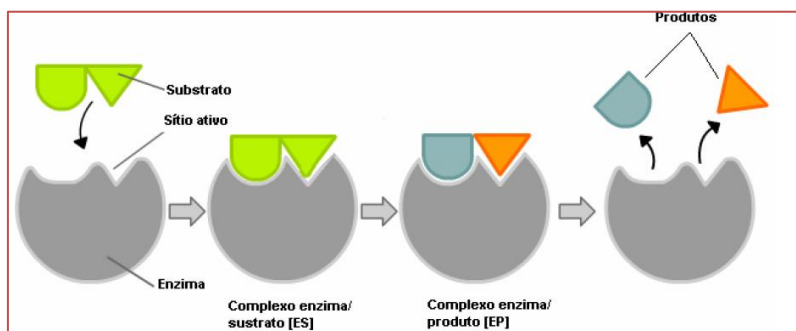
### 1.5 GLICOSE OXIDASE (GOX)

Enzimas são proteínas especializadas na catálise de reações químicas. As enzimas são fundamentais para qualquer processo bioquímico a nível fisiológico ou biotecnológico, apresentando uma extraordinária eficiência catalítica e um alto grau de especificidade por seus substratos quando comparadas aos catalisadores de origem sintética. Tais biocatalisadores aceleram as reações químicas de maneira formidável e atuam em meio aquoso e em condições relativamente suaves de pH e temperatura. Embora a enzima participe da sequência da reação, ela não sofre nenhuma transformação. Sendo assim, apenas poucas moléculas de enzimas são capazes de catalisar a conversão de milhares de moléculas de substrato (S) a produto (P) (KRAJEWSKA, 2004).

Emil Fischer, em 1894, estabeleceu que as interações entre uma enzima e seu substrato seriam complementares, propondo o modelo “chave-fechadura” para explicar a ação enzimática. De acordo com este modelo, o sítio ativo da enzima e o substrato possuem formas geométricas semelhantes. Dessa forma, o substrato (chave) se encaixa perfeitamente ao sítio ativo da enzima como se este fosse rígido analogamente a uma fechadura, conforme ilustrado na Figura 11. Estados intermediários (ES e EP) são formados antes do produto (VIEIRA, 2009).

Os testes de glicemia sanguínea necessitam de catalisadores envolvidos na reação de oxidação da molécula de glicose, visto que, o monitoramento do diabetes, se dá pela medida da taxa desse açúcar no sangue. Neste caso, as enzimas glicose oxidase e peroxidase são os biocatalisadores mais utilizados (VIEIRA, 2009).

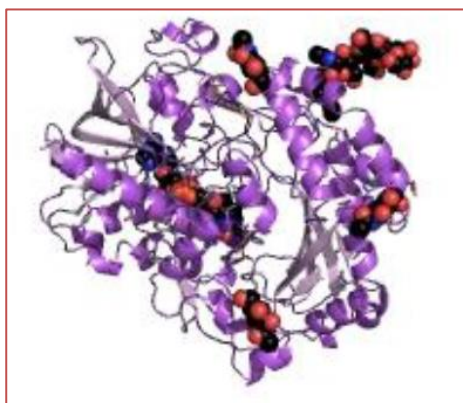
Figura 11 – Modelo chave -fechadura para ação enzimática.



Fonte: Vieira, 2009

Segundo Bankar et al. (2009) a glicose oxidase (GOX), cuja estrutura está representada na Figura 12, é uma enzima da classe das oxi-redutases que catalisa a oxidação da  $\beta$ -D-glicose pelo oxigênio molecular em glucono- $\delta$ -lactone, o qual subsequente e espontaneamente se hidrolisa em ácido glucônico, gerando nessa hidrólise peróxido de hidrogênio. A atividade da glicose oxidase, extraída do *Aspergillus niger* foi primeiramente relatada por Müller em 1922. A partir de então, esta enzima tem sido extraída e purificada desse fungo.

Figura 12 – Estrutura de fitas representando a enzima glicose oxidase.

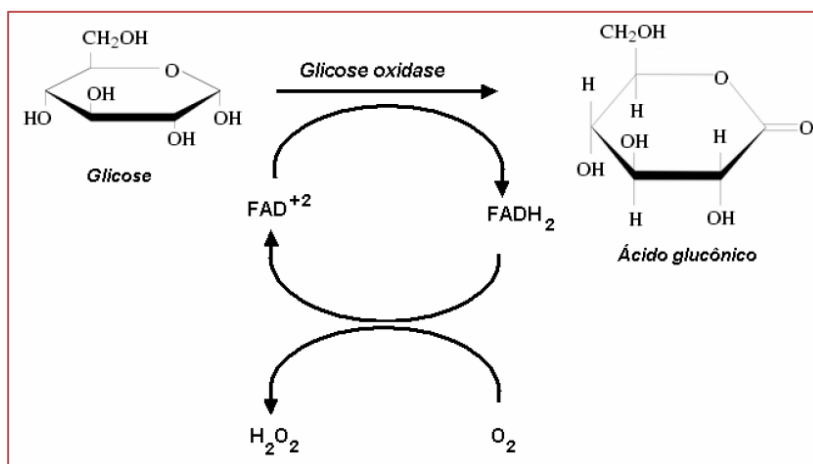


Fonte: SANTOS, 2012.

Como parte ativa da GOX, existe uma molécula orgânica complexa (coenzima), a flavina adenina dinucleotídio (FAD). O FAD é um componente comum nas reações biológicas de oxi-redução. As reações redoxes envolvem um ganho ou uma perda de elétrons por uma molécula. Na GOX, o FAD trabalha comoceptor inicial de elétrons e é reduzido a FADH<sub>2</sub>. O FADH<sub>2</sub> é então oxidado pelo oxigênio molecular (O<sub>2</sub>) que possui um potencial mais elevado de redução. O O<sub>2</sub> gasoso é então reduzido a peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

A reação de oxidação de uma molécula de glicose pela GOX é ilustrada na Figura 13 (BANKAR et al., 2009). A GOX é de considerável importância comercial. Tem sido utilizada no cozimento, na produção de ovo em pó, na produção de vinho e na produção de ácido glucônico. Porém suas aplicações não se resumem apenas a aplicações industriais. A GOX é a enzima mais estudada para a atuação em biossensores de glicose devido a sua alta especificidade, estabilidade e baixo custo de obtenção quando comparada a outras enzimas (SANTOS, 2012).

Figura 13 – Oxidação da molécula de glicose pela ação da enzima glicose oxidase.



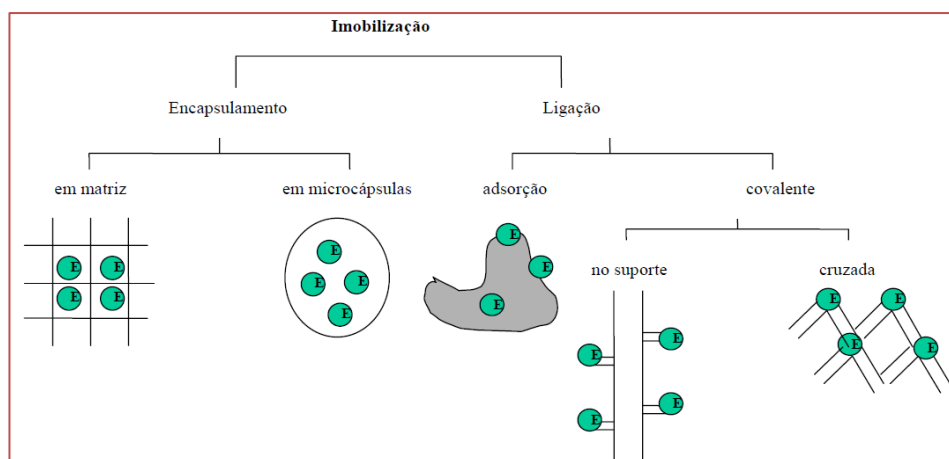
Fonte: Adaptado de BANKAR et al., 2009.

Devido à sua alta especificidade, a GOX é usada como elemento biocatalítico para se medir os níveis de açúcar no sangue e por isso tem sido usada na fabricação de biossensores. Neste caso, a enzima pura deve ser imobilizada na superfície do eletrodo, mantendo sua atividade catalítica. Além de permitir a difusão de substratos e produtos para dentro e para fora da interface biocatalítica, a enzima imobilizada pode ser reutilizada, o que diminui o custo consideravelmente (TANGUTOORU et al., 2012).

### 1.6 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS PARA IMOBILIZAÇÃO DA GOX

Em pouco mais de meio século de pesquisas e desenvolvimento de processos tecnológicos, inúmeras técnicas foram desenvolvidas para a imobilização de enzimas. O suporte ideal para a imobilização de enzimas deve ser insolúvel em água, se ligar facilmente à enzima e ser inerte quimicamente. Os métodos mais comuns para imobilização de enzimas se dão através de encapsulamento (em matrizes ou microcápsulas poliméricas) ou através de ligações físicas ou químicas da enzima ao suporte (BANKAR et al., 2009; ILLANES et al., 2012 e AN et al., 2015). A Figura 14 ilustra a classificação dos principais métodos de imobilização de enzimas. A seleção do método de imobilização dependerá essencialmente do suporte a ser utilizado na confecção do biossensor (VIEIRA, 2009).

Figura 14 - Principais métodos desenvolvidos para a imobilização de enzimas.



Fonte: Vieira, 2009.



O método mais simples e rápido de imobilização enzimática é a adsorção física, o qual se baseia em interações físicas entre a enzima e a superfície onde a enzima será imobilizada. Nesse método a atividade enzimática observada é próxima à atividade natural da enzima. As principais vantagens desse método são a sua simplicidade e baixo custo experimental. (SANTOS, 2012).

No entanto, a desvantagem da imobilização por adsorção física é que as forças de ligação entre a enzima e o suporte não podem ser facilmente controladas. Por serem forças de ligação fracas, dependendo das condições experimentais como pH, temperatura e solvente, a enzima pode ser desorvida do substrato para o meio, resultando em perda de reprodutibilidade e redução do tempo de vida útil do sensor. Além disto, através deste método é difícil controlar a quantidade de enzima efetivamente imobilizada no suporte (ALBAREDA-SIRVENT, MERKOÇI e ALEGRET, 2000 e GUIMARD, GOMEZ e SCHMIDT, 2007). Apesar das desvantagens, vários autores utilizam este método como forma de imobilização enzimática.

Yu et al. (2010) sintetizaram NPM's de  $Fe_3O_4$  por co-precipitação e as recobriram com cloreto de polidialildimetilamônio (PDDA) para realização de imobilização de GOX. Para isto, foi preparada uma solução com as NPM's (11,8 mg/mL) e a GOX em excesso (1 mL, 10mg/mL). Em seguida a solução foi mantida sob agitação magnética, à temperatura ambiente, por três horas, com pH controlado em 7,0, gerando assim uma solução GOX- $Fe_3O_4$  com concentração aproximadamente 17,6 mg/mL. O método utilizado para a determinação da quantidade de GOX imobilizada foi a colorimetria. Neste trabalho os autores não relataram a forma como ocorreu a imobilização da GOX sobre as NPM's de  $Fe_3O_4$ , no entanto afirmaram que conseguiram imobilizar 0,1mmol/L de GOX por cada miligrama de NPM's. Ainda segundo os autores o principal problema dos biossensores enzimáticos amperométricos é a efetiva imobilização da enzima na superfície do eletrodo.

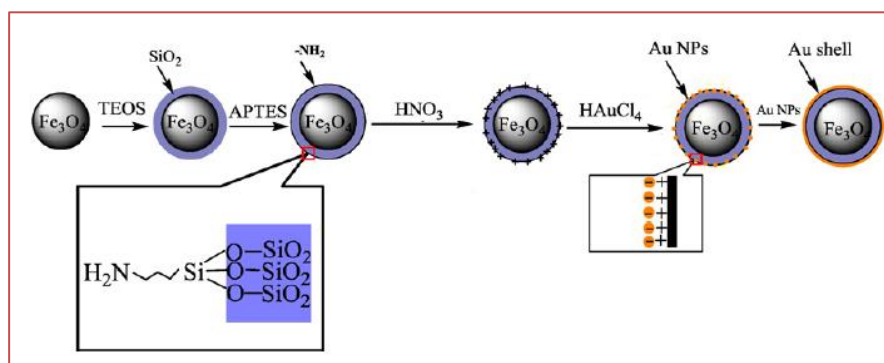
Nanopartículas de  $SiO_2$  são altamente compatíveis com enzimas e podem ser usadas na fabricação de sensores amperométricos de glicose. Huang et al. (2011) imobilizaram glicose oxidase (GOX) nas nanopartículas de  $SiO_2$  silanizadas com o APTES e demonstraram as condições de imobilização e as propriedades da enzima imobilizada. Neste estudo, a GOX foi imobilizada via ligação covalente, o pH ótimo para a imobilização foi o de 6,5 e a quantidade de GOX imobilizada nas NPs foi 92,6% da GOX inicial o que equivale, segundo os autores, à 68mg/g da enzima imobilizada, sugerindo que estas NPs podem ser usadas em sensores enzimáticos de glicose baseados em fibras ópticas. As NPM's de  $SiO_2$  silanizadas com o APTES foram escolhidas como transportadores por serem de fácil preparação, com boa compatibilidade e grande área de superfície.

As nanopartículas magnéticas revestidas de agentes silanos podem ser usadas como carreadores ideais para imobilização enzimática devido a sua boa estabilidade em solventes orgânicos, propriedades anti-bacterianas, fácil separação e recuperação. Wang et al. (2011) demonstraram que NPM's de  $CoFe_2O_4$  silanizadas consecutivamente com APTES + TEOS (tetraetilortosilicato) + GA (glutaraldeído) são excelentes carreadores para imobilização da GOX. Segundo os autores a imobilização da GOX nas NPM's de  $CoFe_2O_4/SiO_2$  se deu via ligação cruzada com o GA. A reação de imobilização ocorreu em 3h com o pH 7,0. Como resultado de imobilização estes autores obtiveram 1,33mg/g da enzima imobilizada.

As nanopartículas magnéticas de  $SiO_2$  são altamente compatíveis com enzimas e podem ser usadas na fabricação de sensores amperométricos de glicose. HUANG et al. (2011) imobilizaram glicose oxidase (GOX) nas nanopartículas de  $SiO_2$  silanizadas com o APTES e demonstraram as condições de imobilização e as propriedades da enzima imobilizada. Desse modo, as nanopartículas magnéticas revestidas de agentes silanos podem ser usadas como carreadores ideais para imobilização enzimática devido a sua boa estabilidade em solventes orgânicos, propriedades anti-bacterianas, fácil separação e recuperação (WANG et al. 2011).

Wang et al. (2012) prepararam nanopartículas magnéticas monodispersas de  $Fe_3O_4$ , que posteriormente foram funcionalizadas com os agentes silanos TEOS e APTES e recobertas com ouro para formar a partícula *core-shell* (casca/núcleo), obtendo o material híbrido  $Fe_3O_4/SiO_2/Au$ , ilustrada na Figura 15.

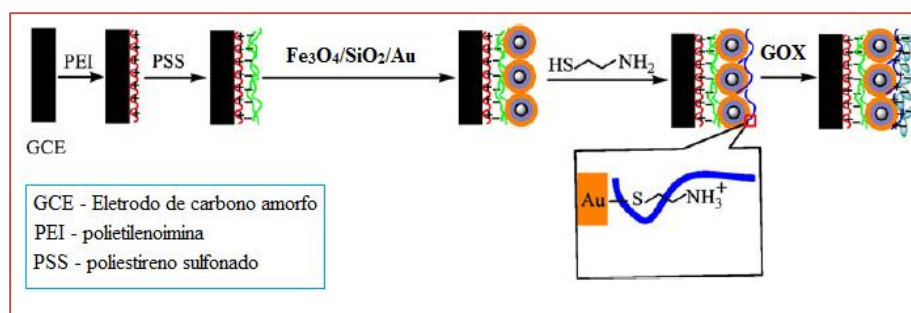
Figura 15 – Esquema ilustrativo do procedimento de preparação das nanopartículas *core-shell* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Au.



Fonte: Wang et al., 2012.

Estes materiais híbridos desenvolvidos por Wang et al. (2012) foram posteriormente utilizadas como matriz para a construção de um sensor de glicose, ilustrado na Figura 16. Assim, os testes de imobilização de GOX estudados por Wang et al. (2012) foram realizados utilizando-se um biossensor experimental e não um teste *in vitro*, por exemplo como a imobilização de GOX estudada por Wang et al. (2011).

Figura 16 - Esquema ilustrativo do procedimento de preparação do sensor de detecção de glicose.



Fonte: wang et al., 2012.

Wang et al. (2012) utilizaram um método eletroquímico para o teste de imobilização da GOX, o qual foi realizado por voltametria cíclica (100 mV. s<sup>-1</sup>), em uma solução anaeróbica, com pH de 7,4. De acordo com os autores, a imobilização da GOX se deu por adsorção sobre a superfície do híbrido Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Au, e que o biossensor experimental mostrou-se de ótimo desempenho, apresentando alta sensibilidade à GOX (3,92×10<sup>-9</sup> mol·cm<sup>-2</sup>), boa reprodutibilidade de dados, resposta rápida (menos de 5s).

Tang, Li e Zeng (2015) aplicaram uma alíquota de uma solução de GOJ em glutaraldeído sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo modificado com PANi e nanoestruturas de TiO

Miao et al. (2015) aplicaram uma alíquota de 5 µL de uma solução de GOX 8 mg/mL sobre o eletrodo modificado com PANi, NPAu e poli(N-vinil-2-pirrolidona). Após a secagem, foi aplicada uma solução de Nafion 0,5% sobre o eletrodo. As soluções de Nafion e glutaraldeído auxiliam a imobilização da enzima sobre o eletrodo, formando uma estrutura reticulada. No entanto, a utilização destas soluções causa, frequentemente, desnaturação da enzima devido às ligações cruzadas e à toxicidade dos reagentes, principalmente o glutaraldeído (AHUJA et al., 2007; LAI et al., 2016).

Em Albuquerque et al. (2017) sintetizaram nanocompósitos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por reação de combustão e silanizaram com 3-aminopropiltrimetoxissilano e com quitosana via reação de funcionalização para obter um material híbrido que foi avaliado como possível imobilizador de GOX. Os resultados mostraram que foi possível obter o compósito ferrimagnético, a modificação da superfície reduziu a magnetização de saturação, mas manteve a característica ferrimagnética. Para os testes preliminares de imobilização da GOX foi revelado que o nanocompósito modificado com silano e quitosana apresentou melhor resultado, cerca de 2,7 mg de GOX imobilizados para cada 100 mg de nanocompósito, o que torna este material uma possível alternativa para ser utilizado na fabricação de bissensores.

Os biossensores de glicose baseados na GOX têm sido bastante estudados ao longo dos anos devido à elevada procura de métodos para a monitorização fiável e sensível de glicose no sangue, quer no contexto de análises clínicas como na investigação (RAHMAN et al., 2010; LIU et al., 2016).

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.2 PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

Para a síntese foram utilizados os reagentes de elevada pureza (nitratos) e como combustível a ureia. A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando conceitos da química dos propelentes e explosivos (COSTA, MORELLI, KIMINAMI, 2003; JAIN, ADIGA, VERNEKER, 1981), de forma que se estabeleça a estequiometria da fase do interesse.

A mistura redox dos reagentes oxidantes e redutores preparados de acordo com a estequiometria pré-estabelecida foi obtida em um recipiente com capacidade de produção em bateladas de 10 g/reacção e submetidos ao aquecimento direto em um reator cônico com resistência elétrica (temperatura aproximada 600 °C) (COSTA e KIMINAMI, 2012) até atingir a autoignição (combustão). Após a síntese, o produto obtido foi desaglomerado em almofariz de ágata e passado em peneira com malha #325 ABNT (abertura de 45 µm).

Para determinar a quantidade em moles (n) da ureia, usou-se a composição (0,5 mol de  $Zn^{2+}$ ), que resultou na ferrita com a fórmula química  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , considerando as seguintes valências: carbono, C=+4; hidrogênio, H =+1; níquel, Ni =+2; zinco, Zn =+2; oxigênio, O = - 2; ferro, Fe=+3 e o nitrogênio como elemento neutro, com valência igual a zero, uma vez que ele é convertido em nitrogênio molecular durante a combustão, sendo liberado na forma de gás nitrogênio ( $N_2$ ). Assim, temos:

$$0,5 [Ni(NO_3)_2] + 0,5 [Zn (NO_3)_2] + 2 [Fe(NO_3)_3] + n (+ 6)$$

$$0,5 [(- 10)] + 0,5 [(- 10)] + 2 [(- 15)] + n (+ 6) = 0$$

$$- 40 = - n (+ 6)$$

$$n = 40/6$$

$$n = 6,667 \text{ moles de ureia}$$

Então, conhecendo-se as quantidades molares (n) de cada reagente a ser utilizado na síntese e suas respectivas massas molares (PM) foi calculado a quantidade em gramas de cada reagente, o que corresponde a massa total de reagentes calculado na estequiometria (MRT). A Tabela 1 exemplifica a quantidade da massa de reagentes total (MRT) calculado de acordo com a estequiometria da ferrita  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  e a quantidade de massa de reagentes utilizada (MRU) durante a síntese. Assim, a composição sintetizada utilizou-se apenas 10% da quantidade de massa de reagentes total (MRT) calculado na estequiometria.

Tabela 1- Quantidade de reagentes utilizado na síntese da ferrita  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ .

Reagentes	m = n x PM (g/mol)	MRT (100%) (g/mol)	MRU(10%) (g/mol)
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,5x 290,795	145,398	14,539
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,5x 297,488	148,744	14,874
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	2 x 404,00	808,000	80,800
$(NH_2)_2CO$	6,667x 60.0553	400,389	40,038
Total	-----	1502,531	150,253

## 2.2 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS NANOPARTÍCULAS COM AGENTE SILANO

O agente silano escolhido para este trabalho foi o 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTS). De acordo com a metodologia do refluxo, 5 g das nanopartículas são colocadas em um balão onde adiciona-se 50 mL de etanol ( $C_2H_6O$ ) a 98% e com 7 mL, 5 mL, 2,5 mL, 1mL de APTS para as concentrações de 70%, 50%, 25%, 10% e 0%, respectivamente de agente silano. As amostras foram designadas por: NZS70; NZS50; NZS25; NZS10 e NZ, respectivamente. O balão foi acoplado à um condensador e colocado em uma placa de aquecimento à temperatura de aproximadamente 99 °C por 72 horas. Após o término desse tempo, as nanopartículas suspensas foram separadas em uma centrífuga (FANEM modelo baby) por 5 minutos, sendo repetido esse procedimento por 8 vezes até a completa separação destas nanopartículas da parte líquida, sendo em seguida, colocadas em estufa (FANEM Modelo 315) a 150 °C por 24 horas.

## 2.3 CARACTERIZAÇÃO

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X usando um difratômetro (modelo D2 Phaser, Bruker) e o tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios X ( $d_{311}$ ) utilizando-se a equação de Scherrer (CULLITY, 1978). Os espectros de FTIR foram obtidos usando um espectrômetro modelo Vertex 70 da marca Bruker, entre 4000 e 650  $cm^{-1}$  com resolução de 4 $cm^{-1}$  e 20 varreduras. Os aspectos morfológicos foram analisados por meio um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Philips, modelo XL30 FEG, modelo SuperScan SS500. Os ciclos de histerese magnética (M x H) das amostras estudadas foram obtidos por magnetômetro de amostra vibrante (VSM). Por meio das curvas M x H, foi possível determinar os valores de alguns parâmetros magnéticos, tais como: campo coercitivo ( $H_c$ ), magnetização remanescente ( $M_r$ ), magnetização de saturação ( $M_s$ ) e as perdas magnéticas estimadas a partir da medição da área (WB) da curva de histerese M x H. A magnetização de saturação foi determinada fazendo um fitting dos dados do campo aplicado para a função  $M = M_s (1 - \alpha/H)$ , onde M é a magnetização,  $M_s$  é a magnetização de saturação,  $\alpha$  é o parâmetro do fitting e H é o campo aplicado.

Para os testes de imobilização foi preparada uma solução de GOX a 0,05  $mg \cdot mL^{-1}$  em tampão fosfato-PBS, pH7, e em um becker contendo 3,0 mg das NPM's, foi adicionada 100 mL da solução de GOX, após esse procedimento o becker foi colocado em incubadora shaker (SL-233, Solab) a 200 rpm, 4°C por 4 horas. Transcorrido esse tempo a solução foi filtrada em papel de filtro e uma alíquota do filtrado foi coletada para determinação de proteína pelo método Bradford. Por meio de correlação por curva de calibração realizada em espectrofotômetro a 540nm correlacionou-se a absorbância com concentração de proteína, ou seja, a GOX.

Por meio de um balanço de massa realizada na partícula após o processo de imobilização, por meio da equação (2), determinou-se a capacidade adsorviva, ou seja, de imobilização das NPM's em adsorver a GOX.

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{M_{ads}} \quad (2).$$

Onde:

q é a quantidade de GOX imobilizada (mg/g);

V é o volume da amostra (mL);

$C_i$  é a concentração inicial da solução mãe de GOX (mg/mL);

$C_f$  é a concentração de GOX após a imobilização (mg/mL);

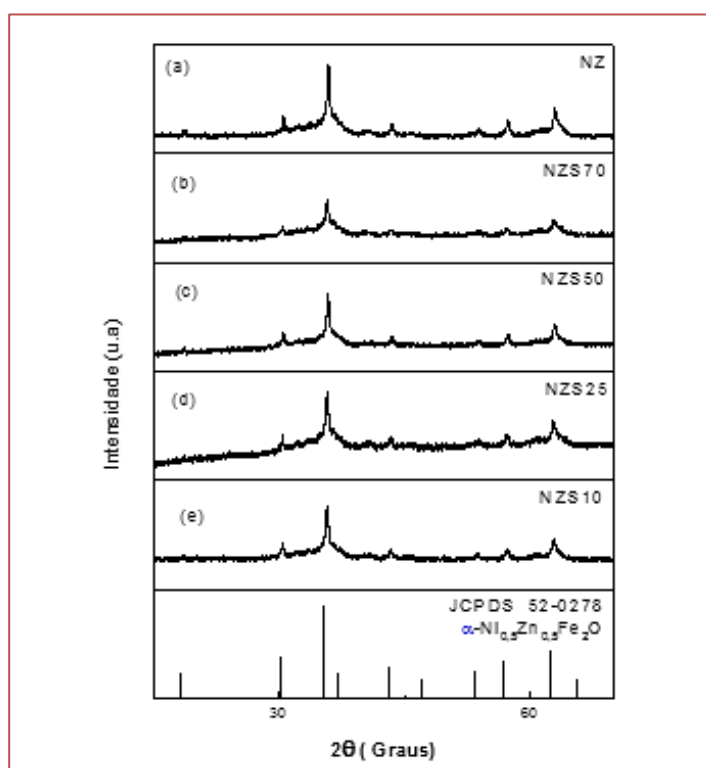
$M_{ads}$  é a massa de NPM's utilizadas (g).

### 3. RESULTADOS

Os espectros de DRX foram usados para identificar as fases e determinar a cristalinidade e o tamanho do cristalito correspondente ao pico principal  $d_{311}$ . A Figura 17 mostra o DRX das amostras de ferrita NiZn sem e com a modificação da superfície em diferentes concentrações APTS. A relação entre a intensidade e a largura basal permitiu avaliar que as NPM's sintetizadas apresentam característica de partículas manométricas, com boa cristalinidade. Pode-se verificar que a silanização com o APTS aumentou o *background*, porém a intensidade dos picos de difração e a largura basal não foram alteradas, indicando que a presença do agente silano não alterou a estrutura cristalina das NPM's em estudo.

A cristalinidade medida e o tamanho de cristalito estão apresentados na Tabela I. Mediante os dados de cristalinidade verificou-se uma pequena redução de 23,6% na amostra silanizada em comparação a não silanizada, indicativo da presença do agente silano que tem característica amorfa (LIU, et al., 2004) o que contribui para o alargamento dos picos e redução da cristalinidade do material.

Figura 17 - DRX das amostras: (a) NZ (b) NZS70 (c) NZS50 (d) NZS25 (e) NZS10.



Os resultados de tamanho de cristalito associado ao espectro de difração das amostras silanizadas, constata-se a presença dos mesmos picos e por consequência a mesma fase, indicando que o processo de modificação de superfície com o agente silano APTS não alterou a estrutura da ferrita. O mesmo comportamento do agente silano foi observado quando foi sintetizado o híbrido Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> para utilizá-lo na imobilização da lipase reportado por Kanimozhi e Perinbam, 2013.) Logo pode-se dizer que a modificação da superfície ocorreu com sucesso.

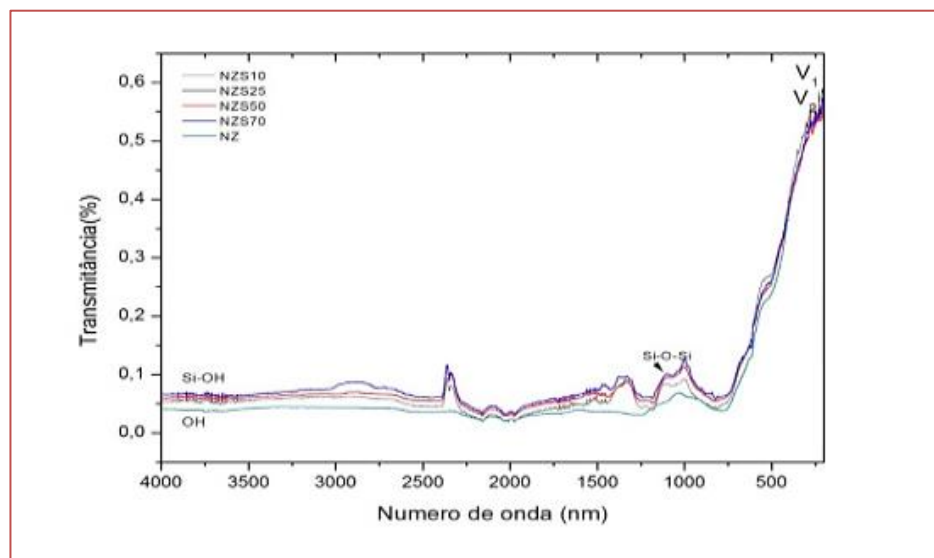
Tabela 2- Cristalinidade, tamanho de cristalito para pico de maior intensidade (311) para as NPM's de NiZn pura (NZ) e com silano (NZZS70), (NZZS50), (NZZS25) e (NZZS10).

Amostras	Tamanho de cristalito médio (nm)	Cristalinidade média (%)
NZ	33,45	58,7
NZZS70	46,07	26,0
NZZS50	47,18	38,7
NZZS25	41,48	27,6
NZZS10	35,6	47,8

A Figura 18 exibe o espectro vibracional na região do infravermelho, na faixa de 4000 -200  $\text{cm}^{-1}$ , das NPM's de NiZn pura (NZ) como as sintetizadas com o agente silano. Observa-se no intervalo entre 600 e 400 nm correspondente aos estiramentos  $\nu_1$  e  $\nu_2$  dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina do espinélio inverso (NPM's em estudo). Pode-se observar mediante os espectros, a presença destas duas bandas  $\nu_1$  e  $\nu_2$  característico da estrutura espinélio para as NPM's pura (NZ) e silanizadas. A presença destas bandas  $\nu_1$  e  $\nu_2$  características dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina do espinélio, também foi reportada por Santos (2011) quando estudou NPM's  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  dopadas com íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  por reação de combustão.

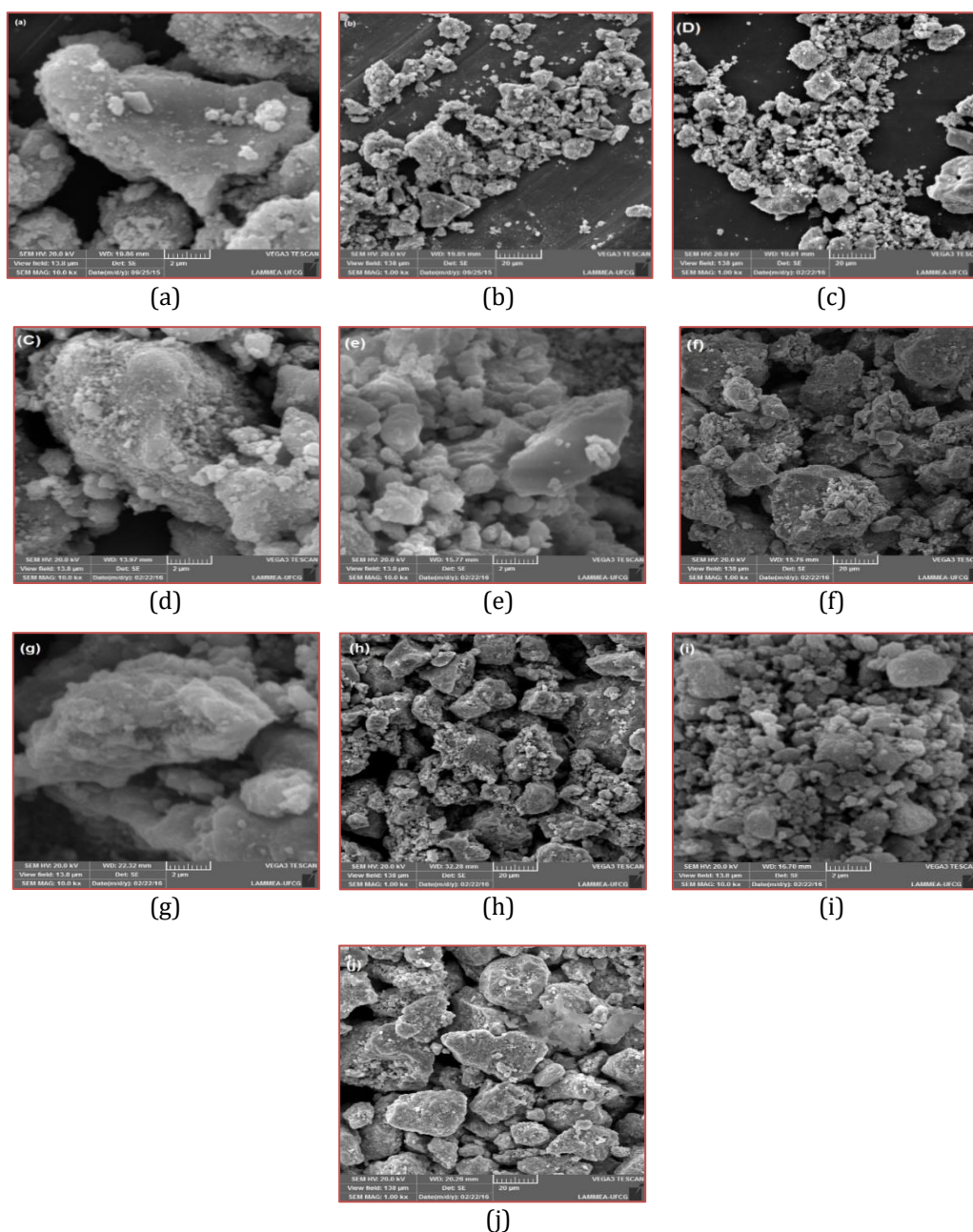
Para as amostras silanizadas observou-se uma banda de absorção larga em torno 3900-3500 nm atribuído à sobreposição nos estiramentos dos grupos funcionais O-H e/ou Si-OH. Observou-se também presença de bandas em 60 torno de 1150 nm e 1022 nm que correspondem ao estiramento assimétrico Si-O-Si proveniente da modificação da superfície com agente silano APTS (PINGARRÓN et al., 2012). Os resultados deste trabalho resultam que as nanopartículas silanizadas foram formadas por uma reação entre o silano e os grupos hidroxilas da superfície das nanopartículas.

Figura 18 - Espectro na região do infravermelho para as NPM's em estudo de NiZn pura (NZ) e com o agente silano.



A Figura 19 apresenta as micrografias das amostras de NPM's pura e sintetizada por reação de combustão. De acordo com as Figura 19 (a) e (b) podemos observar que a morfologia foi constituída de aglomerados moles em formato de novelos, em torno de 1  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  e 500 nm e com uma larga distribuição no tamanho. Para as amostras silanizadas com o APTS Figuras (19c a 19j) observou-se aglomerados com aspecto mais rígido e baixa porosidade, possivelmente devido à ligação do silano com a superfície das NPM's. Assim a presença do agente silano promoveu um efeito selador na superfície dos aglomerados e partículas. Nestes aglomerados as partículas estão mais interligadas, ou seja, apresenta uma porosidade interpartícula, o que é um indicativo da ação do agente silano que envolve as partículas.

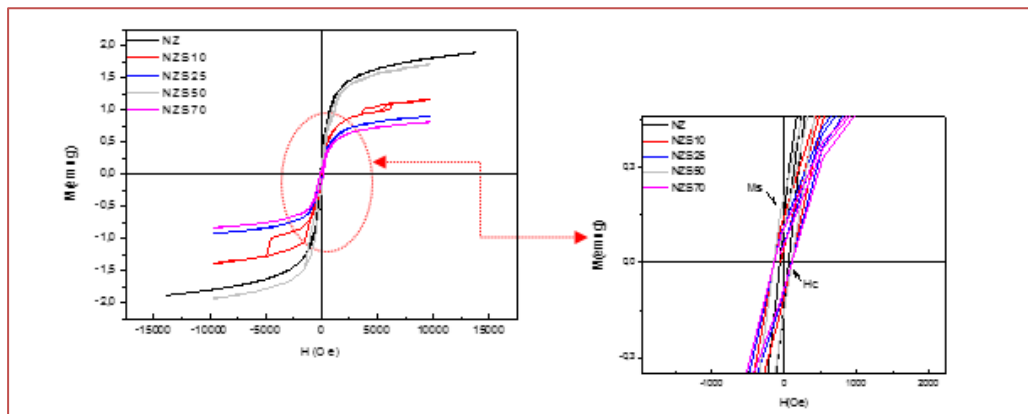
Figura 19 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para as ferritas obtidas por reação de combustão na escala de 2 $\mu$ m e 20 $\mu$ m respectivamente: (a) e (b) NZ; (c) e (d) NZS10; (e) e (f) NZS25; (g) e (h) NZS50; (i) e (j) NZS70.



A Figura 20 ilustra o comportamento de magnetização das NPM's de NiZn (NZ) pura e silanizadas. Pode-se observar, que após a silanização, a magnetização de saturação ( $M_s$ ) apresentou uma redução, enquanto que a coercividade ( $H_c$ ) manteve-se muito próximo da amostra como sintetizada. Esta redução na magnetização é justificada pela ligação que o silano faz com as nanopartículas impedindo a interação direta partícula-partícula, o que é uma das funções do agente silano que é reduzir o estado de aglomeração das nanopartículas, ou seja como o agente silano se adsorve na superfície das nanopartículas criando uma ligação covalente isso minimiza a energia superficial e reduzir a interação partícula-partícula. Em termos de magnetismo vai ser necessário uma maior energia de campo magnético para rotacionar os domínios magnéticos e magnetizar a amostra. Por isso se observa uma redução na magnetização com presença do silano. Porém, o comportamento ferrimagnético necessário para aplicações biomédicas foi mantido. Este mesmo comportamento observados nas NPM's antes e após silanização foi reportada por Nadeem et al., 2014, quando sintetizaram e estudaram nanopartículas  $NiFe_2O_4$  revestidas com  $SiO_2$ , os autores

justificaram o efeito na de redução da magnetização de saturação devido a uma desordem mais forte dos spins na superfície das nanopartículas com a presença de SiO<sub>2</sub>.

Figura 20 - Curvas de histerese M - H para as amostras das NPM's pura e revestidas com agente silano.



Na Tabela 4 estão descritos os dados referentes a capacidade de imobilização da GOX nas NPM's. Observa-se que a imobilização ocorreu de modo mais efetivo na ferrita com adição de 10% de agente silano (NZS10), indicando que a medida que aumentou a percentagem do agente silano nas NPM, a quantidade de GOX diminui, indicando que a sinalização diminui os sítios ativos na superfície da partícula responsáveis pela imobilização da GOX.

Tabela 3- Capacidade de imobilização de GOX nas NPM's.

AMOSTRA	Q (MG/G)
NZ	0,70
NZS10	2,60
NZS25	2,31
NZS50	1,90
NZS70	1,13

#### 4 CONCLUSÃO

Os resultados indicam que a síntese por reação de combustão foi eficiente para produção de ferrita Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e o agente silano não alterou a estrutura da nanopartícula. A morfologia das amostras analisadas por microscopia eletrônica de varredura mostrou que a nanoferrita é constituída de aglomerados moles em formato de novelos, com uma larga distribuição no tamanho e para as amostras silanizadas com o APTS observou-se formação de aglomerados com aspecto mais rígido, possivelmente devido à ligação do silano com a superfície das NPM's. A silanização das NPM's em estudo foi comprovada pelas bandas características de ligações observadas pelo FTIR e ocasionou uma redução na magnetização de saturação das amostras mantendo seu comportamento ferrimagnético adequado ao uso em aplicações biomédicas. As amostras, de ferrita pura e silanizadas possibilitaram a imobilização da glicose, sendo a com 10% de agente silano mostrou-se maior capacidade adsortiva. Concluindo que o material da síntese ferrita (Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) obteve resultados quanto a estrutura e reprodutibilidade promissora para uso como biossensores.



## REFERÊNCIAS

- [1] AHMAD, T.; BAE, H.; IQBAL, Y.; RHEE, I.; HONG, S.; CHANG, Y.; LEE, J.; SOHN, D. Chitosan-coated nickel-ferrite nanoparticles as contrast agents in magnetic resonance imaging, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 381, p. 151-157, 2015.
- [2] AHUJA, T. et al. Biomolecular immobilization on conducting polymers for biosensing applications. *Biomaterials*, v. 28, p. 791-805, 2007.
- [3] ALBAREDA-SIRVENT, M.; MERKOÇI, A.; ALEGRET, S. Configurations used in the design of screen-printed enzymatic biosensors. A review. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 69, n. 1, p. 153-163, 2000.
- [4] ALBUQUERQUE, I. L. T.; SANTOS, P. T. A.; CORNEJO, D. S.; BICALHO, S. M. C. M.; OLIVEIRA, L. S. C. e COSTA, A. C. F. M. Modificação da superfície de nanocompósitos de  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  visando seu uso para imobilização da glicose oxidase. *Cerâmica*, v. 63, p. 244-252, 2017.
- [5] AN, N.; ZHOU, C. H.; ZHUANG, X.Y., *et al.*, Immobilization of enzymes on clay minerals for biocatalysts and biosensors, *Applied Clay Science*, v. 114, p. 283-296, 2015.
- [6] ARANA, M.; BERCOFF, P. G.; JACOBO, S. E.; ZÉLIS, P. M.; PASQUEVICH, G.A. Mechanochemical synthesis of MnZn ferrite nanoparticles suitable for biocompatible ferrofluids, *Ceramics International*, v. 42, p. 1545-1551, 2016.
- [7] AZEVEDO, C. B.; SOUZA, E. A.; FARIA, E. H.; ROCHA, L. A.; CALEFI, P. S.; CIUFFI, K. J.; NASSAR, E. J. Optical properties of eu-doped hybrid materials prepared from dimethyl and methyl alkoxides precursors. *Journal of Luminescence*, v. 134, p. 551-557, 2013.
- [8] BANKAR, S. B.; BULE, M. V.; SINGHAL, R. S.; ANANTHANARAYAN, L. Glucose oxidase – An overview. *Biotechnology Advances*, v. 27, p. 489-501, 2009.
- [9] BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. *Química Nova*, v. 32, n. 7, p.1926-1933, 2009.
- [10] BROCHIER SALON, M.-C.; BAYLE, P.-A.; ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M.N. Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, v. 312, p.83-91, 2008.
- [11] CASH, K. J.; CLARK, A. Nanosensors and nanomaterials for monitoring glucose in diabetes. *Trends in Molecular Medicine*, v. 16, n. 12, p. 584-593, 2010.
- [12] COSTA, A. C. F. M. e KIMINAMI, R. H. G. A. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. Depósito de patente. *Revista de Propriedade Industrial – RPI*, depositada em 25/01/2012, recebendo o nº BR 10 2012 002181-3.
- [13] COSTA, A. C. F. M. Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferrita Ni-Zn. Tese (Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2003.
- [14] COSTA, A. C. F. M., MORELLI, M. R., KIMINAMI, R. H. G. A. Microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn-Sm. *Cerâmica*, 49, p. 168-173, 2003.
- [15] DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D.; KIMINAMI, R.; COSTA, A. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized in pilot-scale. *Arabian Journal of Chemistry*, 2018.
- [16] DOLATABADI, J. E. N.; SAEI, A. A.; NAJAFI-MARANDI, P.; ABHARI, A.; LA GUARDIA, M. Electrochemical biosensors for glucose based on metal nanoparticles. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 42, p. 216-227, 2013.
- [17] ENSAFI, A. A.; ALLAFCHIAN, A.R. Multiwall carbon nanotubes decorated with NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles, a new catalyst for voltammetric determination of cefixime. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 102, p. 687-693, 2013.
- [18] GOYAL, A.; BANSAL, S.; KUMAR, V.; SINGH, J.; SINGHAL, S. Mn substituted cobalto ferrites (CoMn<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0)): As magnetically separable heterogeneous nanocatalyst for the reduction of nitrophenols. *Applied Surface Science*, v. 324, p. 877-889, 2015.
- [19] GUIMARD, N. K.; GOMEZ, N.; SCHMIDT, C. E. Conducting polymers in biomedical engineering. *Polymers in Biomedical Applications*, v. 32, n. 8-9, p. 876-921, 2007.
- [20] HASHEMI-MOGHADDAM, H.; KAZEMI-BAGSANGANI, S.; JAMILI, M.; ZAVAREH, S. Evaluation of magnetic nanoparticles coated by 5-fluorouracil imprinted polymer for controlled drug delivery in mouse breast cancer model. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 497, p. 228-238, 2016.
- [21] HE, C.; LIU, J.; ZHANG, Q.; WU, C. "A novel stable amperometric glucose biosensor based on the adsorption of glucose oxidase on poly(methyl methacrylate)-bovine serum albumin core-shell nanoparticles". *Sensors and Actuators B*, v. 166 - 167, p. 802 - 808, 2012.
- [22] HOODA A., Rietveld Refinement And Electrical Properties of Ni-Zn Spinel Ferrites. *AIP Conference Proceedings*, 2017.

- [23] HUANG, J.; WANG, H.; LI, D.; ZHAO, W.; DING, L.; HAN, Y. A new immobilized glucose oxidase using SiO<sub>2</sub> nanoparticles as carrier. *Materials Science and Engineering C*, v. 31, p. 1374-1378, 2011.
- [24] ILLANES A, CAUERHFF A, WILSON L, CASTRO GR. Recent trends in biocatalysis engineering. *Bioresour Technol.* v. 115(0), p. 48-57, 2012.
- [25] JAFARZADEH, M.; SOLEIMANI, E.; NOROUZI, P.; ADNAN, R.; SEPAHVAND, H. Preparation of trifluoroacetic acid-immobilized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-APTES nanocatalyst for synthesis of quinolines, *Journal of Fluorine Chemistry* 178 (2015) 219–224.
- [26] JAIN, S. R., ADIGA, K. C., PAI VERNEKER, V. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture Combustion. *Flame*, v.40, p. 71-79, 1981.
- [27] JOSE, M. N.; PRADO, L. A. S. A. de. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Química Nova*, v. 28, n.2, p.281-288, 2005.
- [28] KANGO, S.; KALIA, S.; CELLI, A.; NJUGUNA, J.; HABIBI, Y.; , R. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites-A review. *Progress in Polymer Science*, v.38, p. 1232– 126, 2013.
- [29] KANIMOZHI, S.; PERINBAM, K. Synthesis of amino-silane modified superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and its application in immobilization of lipase from *Pseudomonas fluorescens* Lp1. *Mater. Res. Bull.*, v.48, p.1830–1836, 2013.
- [30] KARATAS, S.; HOSGÖR, Z.; KAYAMAN-APOHAN, N.; GÜNGÖR, A. Preparation and characterization of phosphine oxide containing organosilica hybrid coatings by photopolymerization and sol-gel process, *Progress in Organic Coatings*, v.65, p.49-55, 2009.
- [31] KILINÇ, E.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nanoparticle functionalized with carboxylated multi walled carbon nanotube: Synthesis, characterization, analytical and biomedical application. *Journal OF Magnetism and Magnetic Mateirials*, v. 401, p. 949-955, 2016.
- [32] KRAJEWSKA, B. Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 35, p. 126–139, 2004.
- [33] KUAN, H.-C.; MA, C-C. M.; WANG, F-Y.; KUAN, H.-C. Thermo-oxidative degradation of novel epoxycontaining silicon and phosphorous nanocomposites. *European Polymer Journal*, v. 39, p. 825–830, 2003.
- [34] KURAYAMA, F.; SUZUKI, S.; OYAMADA, T.; FURUSAWA, T.; SATO, M.; SUZUKI, N. method for preparing organic/inorganic hybrid capsules using amino functional silane coupling agent in aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 349, p. 70–76, 2010.
- [35] LACAVALA, Z.G.M. e MORAIS, P.C. Aplicações biomédicas de nanopartículas magnéticas. Ano: 2004. Disponível em: <http://noticias.universia.com.br/ciencia-tecnologia/noticia/2004/10/08/497005/aplicaes-biomedicas-nanopartículas-magnéticas.html>. Acesso 14 de junho de 2019.
- [36] LAI, J.; YI, Y.; ZHU, P.; SHEN, J.; WU, K.; ZHANG, L.; LIU, J. Polyaniline-based glucose biosensor: A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 782, p. 138–153, 2016.
- [37] LEAL, E.; DANTAS, J.; OLIVEIRA, P. L.; CONRADO, L. S.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação da formação do híbrido NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> e sua performance na imobilização da GOX. *Matéria-Rio de Janeiro*, v. 23, p. 11948, 2018.
- [38] LEE, H. U.; PARK, C.; KIM, S. W. Immobilization of glucose oxidase onto cobalt based on silica core/shell nanoparticles as carrier. *Process Biochemistry*, v. 47, p.1282–1286, 2012.
- [39] LENG, J.; LI, J.; REN, J.; DENG, LI.; LIN, C. Star-block copolymer micellar nanocomposites with Mn,Zn-doped nano-ferrite as superparamagnetic MRI contrast agent for tumor imaging. *Materials Letters*, v. 152, p. 185-188, 2015.
- [40] LIN, J.; CHEN, H.; FEI, T.; LIU, C.; ZHANG, JINLONG. Highly transparent and thermally stable superhydrophobic coatings from the deposition of silica aerogels. *Applied Surface Science*, v. 273, p. 776– 786, 2013.
- [41] LIU, X.; XING, J.; GUAN, Y.; GUOBIN, S.; LIU, H. Synthesis of amino-silane modified superparamagnetic silica supports and their use for protein immobilization. *Colloids Surf. A.*, v.238, n.1–3, p.127–131, 2004.
- [42] LIU, Y., ZHANG, X., HE, D., MA, F., FU, Q., HU, Y., An amperometric glucose biosensor based on a MnO<sub>2</sub>/graphene composite modified electrode. *RSC Advances*, v.6. p. 18654-18661, 2016.
- [43] LUNG, C. Y. K.; MATINLINNA, J. P. Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: An overview. *Dental Materials*, v. 28, p. 467– 477, 2012.
- [44] MAO, X.; HU, B.; HE, M.; CHEN, B. High polar organic-inorganic hybrid coating stir bar sorptive extraction combined with high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of seleno-amino acids and seleno-oligopeptides in biological samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1256 p.32–39, 2012.
- [45] MESSORI, M.; FABBRI, P.; PILATI, F.; TONELLI, C.; TOSELLI, M. Perfluoropolyether-based organic-inorganic coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 72, p. 461–468, 2011.

- [46] MIAO, Z.; WANG, P.; ZHONG A.; YANG, M.; XU, Q.; HAO, S.; HU, X. Development of a glucose biosensor based on electrodeposited gold nanoparticles-polyvinylpyrrolidone-polyaniline nanocomposites. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 756, p. 153-160, 2015.
- [47] Development of a glucose biosensor based on electrodeposited gold nanoparticles-polyvinylpyrrolidone-polyaniline nanocomposites
- [48] MIRZABE, G.H.; KESHTKAR, A.R. Application of response surface methodology for thorium adsorption on PVA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/APTES nanohybrid adsorbent, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.26, p. 277-285, 2015.
- [49] MOLAEI, M.J.; ATAIE, A.; RAYGAN, S.; PICKEN, S.J. Role of intensive milling in the processing of barium ferrite/magnetite/iron hybrid magnetic nano-composites via partial reduction of barium ferrite. *Materials Characterization*, v. 101, p. 78-82, 2015.
- [50] NADEEM, K., KRENN, H., SARWAR, W. MUMTAZ, M. Comparison of surface effects in SiO<sub>2</sub> coated and uncoated nickel ferrite nanoparticles. *Applied Surface Science*, v. 288, p. 677- 681, 2014.
- [51] NANAYAKKARA, C.E.; LARISH, W.A.; GRASSIAN, V.H. Titanium dioxide nanoparticle surface reactivity with atmospheric gases, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, and NO<sub>2</sub>: roles of surface hydroxyl groups and adsorbed water in the formation and stability of adsorbed products, *J. Phys. Chem. C*, v. 118, p. 23011-23021, 2014.
- [52] NEWMAN, J. D.; TURNER, A. P. F. Home blood glucose biosensors: a commercial perspective. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 20, p. 2435-2453, 2005.
- [53] PAULO, E. G. Síntese e caracterização de ferrita de níquel e zinco nanocristalina por combustão, para aplicação em compósito elastomérico absorvedor de micro-ondas. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2006.
- [54] PHAN, C.H.; MARIATTI, M.; KOH, Y.H. Electromagnetic interference shielding performance of epoxy composites filled with multiwalled carbon nanotubes/manganese zinc ferrite hybrid fillers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 401, p. 472-478, 2016.
- [55] PINGARRÓN, J. M.; DÍEZ, P.; VILLALONGA, R.; VILLALONGA, M. L. Supramolecular immobilization of redox enzymes on cyclodextrin-coated magnetic nanoparticles for biosensing applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 386, p.181-188, 2012.
- [56] RAHMAN, M. M. AHAMMAD, A.J.S. JIN, J.-H. AHN, S.J. LEE, J.-J., A Comprehensive Review of Glucose Biosensors Based on Nanostructured Metal-Oxides. *Sensors*, v.10, p. 4855- 4886, 2010.
- [57] REISS, G.; HUTTEN A. Magnetic nanoparticles — applications beyond data storage. *Nature Materials*, v.10, p. 725-726, 2005.
- [58] SANTOS, J. C. C. Imobilização da enzima glicose oxidase em filmes nanoestruturados para aplicação em biossensores. Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo – SP, 2012.
- [59] SANTOS, P. T. A.; ARAÚJO, P. M. A. G.; COSTA, A. C. F. M.; CORNEJO, D. R. Magnetic Study of Nanoferritas CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Obtained by Reaction of Combustion. *Materials Science Forum*, 798-799,402-406, 2014.
- [60] SANTOS, P. T. A. Novos materiais híbridos a base de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopados com európio. Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, 2011.
- [61] SATTARAHMADY, N.; ZARE, T.; MEHDIZADEH, A.R.; AZARPIRA, N.; HEIDARI, M.; LOTFI, M.; HELI, H. Dextrin-coated zinc substitute cobalt-ferrite nanoparticles as MRI contrast agent: In vitro and in vivo imaging Studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 129, p. 15-20, 2015.
- [62] SHAHNAVAZ, Z.; WOI, P.M.; ALIAS, Y. A hydrothermally prepared reduced graphene oxide-supported copper ferrite hybrid for glucose sensing. *Ceramics International*, v. 41, p. 12710-12716, 2015.
- [63] SHARIFI, I., SHOKROLLAHI, H., AMIRI, S. Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 324, p.903-915, 2012.
- [64] SHARMIN, N.; KHAN, R. A.; DUSSAULT, D. S.; STEPHANE, A. N.; LACROIX, M. Effectiveness of silane monomer and gamma radiation on chitosan films and PCL-based composites. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81, p 932-935, 2012
- [65] SHEU, F. S.; VASHIST, S. K.; ZHENG, D.; AL-RUBEAN, K.; LUONG, J. H. T. Technology behind commercial devices for blood glucose monitoring in diabetes management: A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 703, p. 124-136, 2011.
- [66] SHUNDO, C.; ZHANG, H.; NAKANISHI, T.; OSAKA, T. Cytotoxicity evaluation of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles in mouse embryonic stem cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 97, p. 221- 225, 2012.
- [67] SIRIWONG, C.; SAE-OUI, P.; SIRISINHA, C. Comparison of coupling effectiveness among amino-, chloro-, and mercapto silanes in chloroprene rubber, *Polym. Test.*, v. 38, p. 64-72, 2014.

- [68] SU, L.; QIN, W.; ZHANG, H.; RAHMAN, Z.U.; REN, C.; MA, S.; CHEN, X. The peroxidase/catalase-like activities of  $MFe_2O_4$  (M=Mg, Ni, Cu) MNPs and their application in colorimetric biosensing of glucose. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 63, p. 384-391, 2015.
- [69] TANGUTOORU, S. M.; KOPPARTHY, V. L.; NESTOROVA, G. G.; GUILBEAU, E. J. Dynamic thermoelectric glucose sensing with layer-by-layer glucose oxidase immobilization. *Sensors and Actuators B*, v. 166– 167, p. 637– 641, 2012.
- [70] TANG, W.; LI, L.; ZENG, X. A glucose biosensor based on the synergistic action of nanometer-sized  $TiO_2$  and polyaniline. *Talanta*, v. 131, p. 417–423, 2015.
- [71] TSENG, C.-L.; CHANG, K.-C.; YEH, M.-C.; YANG, K.-C.; TANG, T.-P.; LIN, F.-H. Development of a dual-functional Pt-Fe-HAP magnetic nanoparticles application for chemo-hyperthermia treatment of cancer. *Ceramics International*, v. 40, n. 4, p. 5117-5127, 2014.
- [72] URBAN, G. A. Micro and nanobiosensors- state of the art and trends. *Measurement Science Technology*, v. 20, p. 1-18, 2009.
- [73] VIEIRA, D. A. Síntese por energia de micro-ondas de ferritas Ni-Zn. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Campina Grande, 110 p. Campina Grande, 2009.
- [74] VASHIST, S. K. Non-invasive glucose monitoring technology in diabetes management: A review. *Analytica Chimica Acta*, n. 750, p.16-27, 2012.
- [75] WANG, G.; MA, Y.; ZHANG, L.; MU, J.; ZHANG, Z.; ZHANG, X.; CHE, H.; BAI, Y.; HOU, J. Facile synthesis of manganese ferrite/graphene oxide nanocomposites for controlled targeted drug delivery, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 401, p. 647-650, 2016.
- [76] WANG, H.; HUANG, J.; WANG, C.; LI, D.; DING, L.; HAN, Y. Immobilization of glucose oxidase using  $CoFe_2O_4/SiO_2$  nanoparticles as carrier. *Applied Surface Science*. v. 257, p. 5739-5745, 2011.
- [77] WANG, A. J.; LI, Y. F.; LI, Z. H.; FENG, J. J.; SUN, Y. L.; CHEN, J. R. Amperometric glucose sensor based on enhanced catalytic reduction of oxygen using glucose oxidase adsorbed onto core-shell  $Fe_3O_4@silica@Au$  magnetic nanoparticles. *Materials Science and Engineering C Biological Applied*, v. 32 (6), p.1640-1647, 2012.
- [78] WU, X., Improvement of the magnetic moment of Ni-Zn ferrites induced by substitution of  $Nd^{3+}$  ions for  $Fe^{3+}$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 453, p 246-253, 2018.
- [79] YE, F.; BARREFELT, Å.; ASEM, H.; ABEDI-VALUGERDI, M.; EL-SERAFLI, I.; SAGHAFIAN, M.; ABU-SALAH, K.; ALROKAYAN, S.; MUHAMMED, M.; HASSAN, M. Biodegradable polymeric vesicles containing magnetic nanoparticles, quantum dots and anticancer drugs for drug delivery and imaging. *Biomaterials*, v. 35, n. 12, p. 3885-3894, 2014.
- [80] YU, C. J.; LIN, C. Y.; LIU, C.; CHENG, T.; TSENG, W. Synthesis of poly(diallyldimethylammonium chloride)-coated  $Fe_3O_4$  nanoparticles for colorimetric sensing of glucose and selective extraction of thiol. *Biosensors and Bioelectronics*. v. 26, p. 913-917, 2010.
- [81] ZHOU, L.; JIANG, Y.; GAO, J.; ZHAO, X.; MA, L.; ZHOU, Q. Oriented immobilization of glucose oxidase on graphene oxide. *Biochemical Engineering Journal*, v. 69, p. 28 – 31, 2012.
- [82] ZHU, H.; TAO, J.; WANG, W.; ZHOU, Y.; LI, P.; LI, Z.; YAN, K.; WU, S.; YEUNG, K. W.K.; XU, Z.; XU, H.; CHU, P. K. Magnetic, fluorescent, and thermo-responsive  $Fe_3O_4$ /rare earth incorporated poly(St-NIPAM) core-shell colloidal nanoparticles in multimodal optical/magnetic resonance imaging probes. *Biomaterials*, v. 34, n. 9, p.2296-2306, 2013.
- [83] ZIEGLER-BOROWSKA, M.; SIÓDMIK, T.; CHEŁMINIAK, D.; CYGANIUK, A.; MARSZAŁŁ M. P. Magnetic nanoparticles with surfaces modified with chitosan-poly[N-benzyl-2-(methacryloxy)-N, N-dimethylethanaminium bromide] for lipase immobilization. *Applied Surface Science*, v. 288, p. 641-648, 2014.

# Capítulo 20

## *Eficiência de solventes orgânicos na dissolução do produto natural Norbixina*

*Eziel Cardoso da Silva*

*Marco Aurélio da Silva Coutinho*

*Antonio Zilverlan Germano Matos*

*Davi da Silva*

*Dihêgo Henrique Lima Damacena*

*Julianna de Sousa Santos*

**Resumo:** Nos últimos anos, os pigmentos naturais de urucum têm sido substancialmente utilizados pelas indústrias de alimentos para dar cor a produtos tais como: massas alimentícias, cereais, produtos de panificação, gelados comestíveis, sobremesas, condimentos, etc. Dentre esses pigmentos destaca-se a norbixina, um ácido dicarboxílico obtido através da hidrólise da bixina, outro derivado do urucum. Em virtude da crescente aplicação industrial da norbixina, este trabalho teve como objetivo determinar a solubilidade desse produto natural em diferentes solventes, por meio de espectrofotometria UV-vis. Foram preparadas soluções sob as mesmas condições, utilizando-se os solventes: acetona, álcool etílico, álcool isopropílico, dimetilsulfóxido e clorofórmio. A absorvância foi medida em função do comprimento de onda de cada solução por meio da análise dos espectros de UV-Vis, na região de 800 a 200 nm. Os dados obtidos referentes às análises no UV-Vis confirmaram a maior eficácia da acetona na dissolução da norbixina em relação aos outros solventes empregados.

Palavras – chave: Corante, solubilidade, Espectrofotometria UV-vis.

## 1. INTRODUÇÃO

Os corantes são compostos orgânicos ou inorgânicos responsáveis pela cor de muitos materiais vivos ou inertes, como os alimentos, os tecidos, o papel, as bebidas, e tantos outros. De acordo com a sua origem, os corantes podem ser provenientes de fontes naturais ou sintetizados a partir de uma matéria prima precursora. A utilização de corante data da antiguidade e tem como o índigo o primeiro corante utilizado (LEAL, 2011)(1).

De acordo com Yusá-Marco et al 2008(2), dentre os corantes de maior uso na atualidade, a norbixina, pigmento encontrado naturalmente nas sementes do urucum em pequenas quantidades ou obtida por meio da saponificação da bixina, utilizando uma solução alcalina, como por exemplo, NaOH ou KOH, vem ganhando um espaço cada vez mais promissor no setor industrial. Isso se deve a sua facilidade de obtenção e às suas excelentes propriedades físico-químicas PIMENTEL; STRINGHETA, 1999(3). A extração da norbixina se dá por um procedimento rápido, de fácil execução e baixo custo (COSTA;CHAVES, 2005)(4).

Segundo (Leal 2011)(1), muitos estudos das propriedades físicas, químicas e termodinâmicas já foram descritos sobre a norbixina, no entanto, a solubilidade deste corante tem sido pouco pesquisada, embora esta propriedade termodinâmica seja muito importante para os processos industriais.

Entende-se por solubilidade a quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvida pela simples adição em um solvente à temperatura e pressão constantes, ou seja, corresponde à concentração de um soluto em uma solução saturada. RUSSEL, 2008(5)

Várias técnicas e métodos já foram desenvolvidos para avaliar a solubilidade dos materiais, no entanto, os métodos propostos para a determinação da solubilidade são demorados. Mais recentemente, a solubilidade dos corantes e suas concentrações têm sido quantificadas por HPLC e espectrofotometria UV-vis PETERS;FREEMAN, 1996(6).

A espectrofotometria baseia-se na absorção da radiação nos comprimentos de onda que vão desde o ultravioleta ao infravermelho, passando pela faixa do visível LEAL, 2011(1). Um espectro Ultravioleta-Visível corresponde a um gráfico de Absorbância vs Comprimento de onda que abrange a faixa do ultravioleta (200 a 400 nm) e do visível (400 a 750 nm) EWING, 1971, p. 07(7).

O espectrofotômetro, aparelhagem utilizada na espectroscopia, informa a quantidade de luz absorvida a cada comprimento de onda. O conjunto das absorbâncias relacionadas aos vários comprimentos de onda para um composto é denominado de espectro de absorção LEAL, 2011(4).

Em virtude da quantidade de luz absorvida estar relacionada à concentração da substância pela lei de Lambert-Beer, a análise espectrofotométrica permite quantificar a concentração de uma determinada substância em cada solvente utilizado HARRIS, 2005(8). De acordo com a lei de Lambert-Beer a absorbância,  $A$ , é diretamente proporcional à concentração,  $c$ , da espécie que absorve luz na amostra através da equação abaixo SKOOG, HOLLER ; NIEMAN, 1998(9):

$$A = \epsilon cb \quad (1)$$

Onde, a concentração da amostra é expressa em mols por litro (mol/L), o percurso óptico ( $b$ ) é expresso em centímetros, o coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) é expresso em (mol/L)<sup>-1</sup>/cm. De acordo com a equação (1), pode-se deduzir que quanto maior a absorvidade molar, tanto maior será a absorbância da amostra analisada.

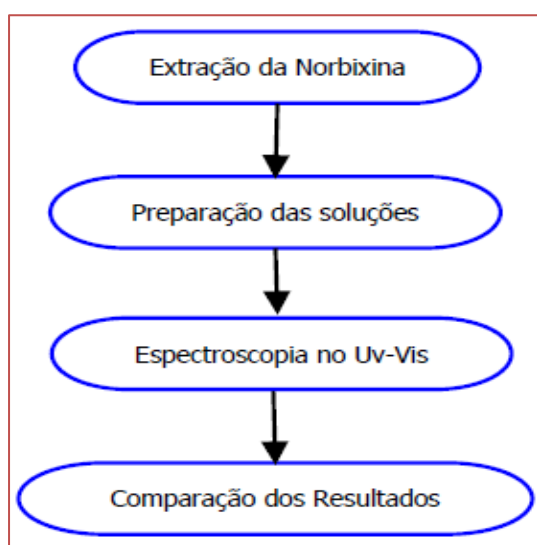
Segundo (Harris 2005)(8) a medida da absorbância aplica-se à maioria das substâncias quando a radiação é monocromática e as soluções são muito diluídas ( $\leq 0,01$  mol/L).

Desta forma, o objetivo deste estudo foi verificar por meio da determinação da concentração através da espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-vis) e da Lei de Lambert-Beer, a eficiência de diferentes solventes orgânicos (clorofórmio, álcool etílico, álcool isopropílico, acetona e dimetilsulfóxido) na dissolução do produto natural Norbixina.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais da pesquisa foram realizados no laboratório de Físico-Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí. As sementes do urucuzeiro, fonte do produto natural Norbixina, foram adquiridas na zona rural da cidade de Teresina – PI.

O padrão de norbixina foi obtido de acordo com o procedimento descrito por Tocchini; Mercadante 2001(10), os carotenóides foram extraídos das sementes de urucum a partir de uma solução concentrada de éter dimetílico. Após evaporação do solvente, adicionou-se ao extrato uma solução de KOH 10% para ocorrer saponificação da bixina, originando sais de norbixina. A esta mistura foi então acrescentado o ácido clorídrico para neutralização e precipitação da norbixina que foi recolhida por filtração e posteriormente secada em uma estufa. Na Figura 1, encontra-se o esquema geral das atividades experimentais realizadas neste trabalho.



Fonte: Próprio autor, 2016

Para a realização do teste de solubilidade foram preparadas 5 soluções utilizando-se os seguintes solventes orgânicos: acetona ( $C_3H_6$ ), álcool Etílico ( $C_2H_6O$ ), álcool isopropílico ( $C_3H_8O$ ), dimetilsulfóxido ( $C_2H_6SO$ ) e clorofórmio ( $CHCl_3$ ). Foram dissolvidos 0,0012g de norbixina, pesada em balança analítica (BEL Engineering M214Ai), em 30 mL de cada solvente.

A absorbância foi medida em função do comprimento de onda de cada uma das soluções por meio de análise dos espectros de UV-Vis, obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 na região de 800 a 200 nm. Aplicou-se a lei de Lambert-Beer aos resultados obtidos, determinando-se assim o melhor solvente, dentre os analisados, para o produto natural Norbixina.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores de absorção da norbixina em função do comprimento de onda nos solventes utilizados na pesquisa, obtidos após a análise no Uv-vis (espectroscopia do ultravioleta visível).

Tabela 1. Resultados obtidos a partir dos espectros UV-Vis.

Solventes	Absorbância	Comprimento de Onda (nm)
Acetona	2,215	486,00
Álcool Etilico	0,873	487,00
Álcool Isopropílico	0,799	486,00
Dimetil Sulfóxido	1,267	500,00
Clorofórmio	0,104	472,00

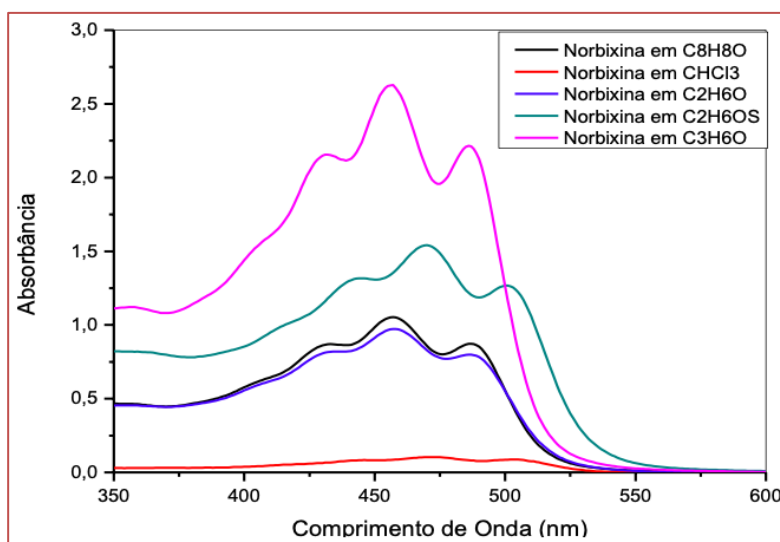
Fonte: Próprio autor, 2016

De acordo com (Oliveira 2005)(11) a Acetona é um ótimo solvente para a norbixina enquanto que em clorofórmio a solubilidade deste produto natural é baixa. Conforme a lei de Lambert-Beer a absorbância é diretamente proporcional à concentração da solução, deste modo, a solução com maior teor de norbixina dissolvida será a de maior absorbância, enquanto que a de menor absorbância será a de menor concentração. Os dados obtidos referentes às análises no UV-Vis confirmam a maior eficiência da Acetona como solvente, visto que formou a solução que absorveu mais radiação, apresentado o maior valor de absorbância, e a menor eficácia do clorofórmio em comparação aos solventes analisados.

A acetona é um solvente altamente polarizado devido à presença da carbonila e o produto natural norbixina, apesar de ser um carotenoide, tem nas suas extremidades dois grupos carboxilas que são polares. Seguindo a regra geral da solubilidade “semelhante dissolve semelhante” a acetona dissolve muito bem a norbixina formando entre o soluto e o solvente uma interação molecular muito forte do tipo Ligações de hidrogênio.

A solução de clorofórmio apresentou menor absorbância em relação aos outras devido ao fato do solvente ser muito apolar, dificultando assim a dissolução do corante norbixina que tem uma polaridade acentuada. No gráfico da Figura 2. Estão os espectros de absorção na região do UV-Vis (800 a 200 nm) da norbixina nos diferentes solventes utilizados na pesquisa.

Figura 2. Espectro de absorção no UV-Vis da norbixina em diferentes solventes.



Fonte: próprio autor, 2016

Analisando-se a absorbância das soluções a base de norbixina no gráfico 1 fica claro que a solução de Acetona é a mais eficiente pois tem o maior pico de absorção, seguida das soluções de dimetilsulfóxido, álcool etílico, álcool isopropílico e clorofórmio. Observou-se que todos os solventes apresentaram um certo grau de dissolução do produto natural norbixina pois houve a formação dos três picos característicos dessa substância.



#### 4. CONCLUSÕES

Por meio de um método simples foi possível determinar a eficiência da ação de solventes orgânicos sobre a norbixina. A acetona apresentou-se como o melhor dentre os solventes analisados, um resultado relevante para as pesquisas sobre o uso de corantes naturais, visto que tais corantes estão sendo cada vez mais utilizados na indústria em substituição aos corantes sintéticos. A norbixina, em especial, tem despertado o interesse de muitos pesquisadores devido ser um produto natural de baixa toxicidade, fácil obtenção e baixo custo.

#### REFERÊNCIAS

- [1] LEAL, C. S. M. Solubilidade de corantes azo. Dissertação de Mestrado - Química Industrial, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2011.
- [2] YUSÁ-MARCO, D. J. et al. Characterization of colouring compounds in annatto (Bixa Orellana L.) used in historic textiles by means of Uv-Vis spectrophotometry and Ft-Ir spectroscopy. Arché.Publicación del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la UPV- Núm. 3, p. 153 – 158, 2008.
- [3] PINMENTEL, F. A.; STRINGHETA, P. C. Produção de corantes de urucum em pó, por meio de precipitação ácida, a partir de extratos obtidos em diferentes soluções extratoras. Rev. Bras. Cor. Nat. vol. 1, p. 53 – 57, 1999.
- [4] COSTA, Charlyton Luis S. da; CHAVES, Mariana H. Extração de pigmentos das sementes de Bixa orellana L.: uma alternativa para disciplinas experimentais de química orgânica. Quím. Nova, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 149-152, 2005.
- [5] RUSSEL, J. B. Química Geral. 2ª ed. São Paulo: Makron Books, v. 1, 2008.
- [6] PETERS, A. T.; FREEMAN, H. S. Physico-Chemical Principles of Color Chemistry. Blackie Academic & Professional, volume 4, 1996.
- [7] EWING, G W. Métodos Instrumentais de Análise Química (Volume 1). São Paulo. Editora Edgard Blücher, 1971.
- [8] HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa. 6ª edição. Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2005.
- [9] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; Principles of Instrumental Analysis, 5th ed., Saunders College: Philadelphia, 1998.
- [10] TOCCHINI, L.; MERCADANTE, A. Z. Extração e determinação, por CLAE, de bixina e norbixina em coloríficos. Ciênc. Tecnol. Alim., v. 21, p. 310-313, 2001.
- [11] OLIVEIRA, J. S. de. Caracterização, extração e purificação por cromatografia de compostos de urucum (Bixa orellana L.). Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

# Capítulo 21

## *Quanto, um software para auxiliar a caracterização de imagens*

*Angelus Giuseppe Pereira da Silva*

*Eglon Rhuan Salazar Guimarães*

*Edésio José Tenório de Melo*

*Laís Pessanha de Carvalho*

*Italo de Oliveira Matias*

**Resumo:** A contagem de elementos em imagens se faz presente em diversas áreas do conhecimento, incluindo biologia e estereologia. Diante disto, foi desenvolvido um software denominado QUANTO, especializado em procedimentos de contagem de elementos. O programa oferece uma gama de recursos de edição e anotação de imagens para auxiliar o operador a não somente realizar a contagem, mas prepará-la adequadamente para isso. O QUANTO permite a contagem simultânea de até dez categorias de objetos diferentes de formas manual e automática, permitindo a correção de enganos de forma simples e rápida. Em sua parte automatizada, o programa identifica e marca os elementos que guardam semelhança com o template escolhido. Para validar o programa e verificar sua eficiência, o QUANTO foi utilizado em processos de análise estereológica. Os resultados foram considerados satisfatórios e apresentaram economia de tempo na ordem de 95%, além de melhorias de ergonomia, conforto, flexibilidade e reprodutibilidade dos procedimentos.

**Palavras-chave:** Estereologia, análise de imagens, caracterização estrutural por contagem, contagem de elementos, processamento digital de imagens.

## 1 INTRODUÇÃO

O microscópio óptico permaneceu afastado da área computacional por um longo período de tempo, em que somente era possível visualizar as imagens diretamente nas lentes dos microscópios e registrá-las em filme de celulóide. Entretanto, o advento das câmeras digitais representou uma grande evolução para a análise de imagens de microscópios. Ao se acoplar uma câmera digital em um microscópio, torna-se possível capturar imagens digitais de forma simples e rápida, permitindo realizar análises quantitativas destas imagens (16).

Uma ferramenta capaz de realizar análise quantitativa de imagens de microscópios é a chamada estereologia quantitativa (17;14;4;6). Oliveira (2013) salienta que as principais vantagens desta técnica são: a eficiência, simplicidade, validade e a aplicabilidade ampla. As técnicas estereológicas oferecem maneiras eficientes de se estimar alguns parâmetros numéricos, tais como: áreas, tamanhos, volumes, densidades e números de populações de um material sólido em amostras como seções planas (15).

Uma das principais vertentes da estereologia é a contagem de elementos em imagens. Esta prática se faz presente e necessária para várias finalidades, nas mais diversas áreas. Geuna (2005) afirma que a técnica de contagem de partículas através da microscopia é uma das mais importantes descobertas da pesquisa desde o início da era científica. Entretanto, este processo pode ser demorado e impreciso. Isto dependerá fortemente da técnica a ser utilizada, dos recursos disponíveis (que podem ser computacionais ou não) e da qualidade das imagens a serem analisadas.

Diante disto, as técnicas de processamento digital de imagens podem representar grande avanço na estereologia, sobretudo para contagens de elementos em imagens e procedimentos de medições estereológicas (os quais também podem envolver contagem). De 1964 aos dias atuais, a área de processamento de imagens vem apresentando crescimento expressivo e suas aplicações permeiam quase todos os ramos da atividade humana. Em Medicina, permitindo tanto o desenvolvimento de novos equipamentos quanto a maior facilidade de interpretação de imagens produzidas por equipamentos mais antigos. Em Biologia, a capacidade de processar automaticamente imagens obtidas de microscópios, representa grande avanço com ganho de tempo, precisão e reprodutibilidade nos processos. Inúmeras outras áreas distintas como Astronomia, Segurança, Publicidade e Direito vêm sendo beneficiadas com os avanços nas áreas de processamento de imagens e visão por computador(12).

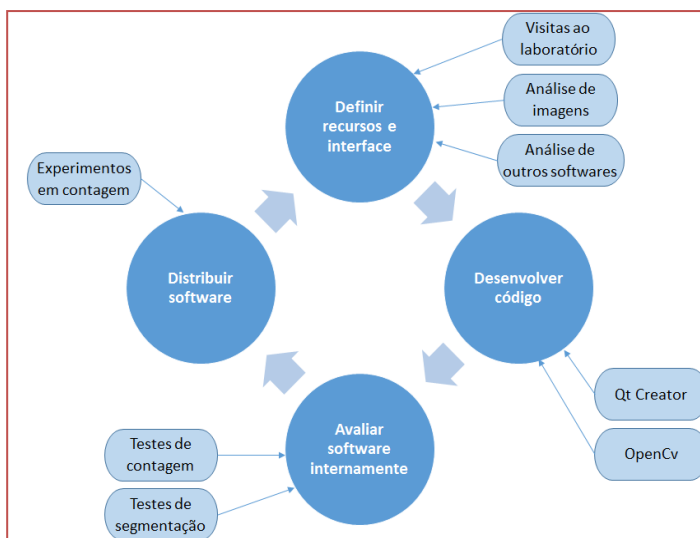
Diante do exposto, o presente trabalho tem por objetivo desenvolver um software simples e intuitivo que servirá de ferramenta para diversos processos de contagem de elementos em imagens, podendo substituir processos que tradicionalmente são executados de forma manual. Este software foi denominado Quanto e, além das funcionalidades de contagem manual e automatizada, possui diversos recursos de tratamento de imagens, tais como, opções de segmentação, Operações lógicas e aritméticas, operações morfológicas, criação de formas, entre outros.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O Quanto foi desenvolvido para as plataformas MS-Windows e Linux, entretanto, os recursos utilizados em seu desenvolvimento, o framework Qt Creator 5.6 e a biblioteca OpenCv 3.1, são multiplataforma, o que flexibiliza a inclusão de novos recursos e adaptações para outras plataformas, além de auxiliar o ganho de produtividade na programação de softwares de visão computacional.

O Quanto foi desenvolvido em três etapas cíclicas contendo os mesmos procedimentos. A Figura 1 apresenta um fluxograma com as etapas cíclicas de desenvolvimento do programa.

Figura 1: Fluxograma de desenvolvimento do QUANTO.



Em cada etapa de desenvolvimento, uma nova versão foi distribuída e testada com novas funcionalidades, fazendo com que o retorno dos usuários permita correções de problemas e a aceitação de sugestões para implementações em versões futuras(3).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 APRESENTAÇÃO DO SOFTWARE

A interface do Quanto foi desenvolvida para ser simples e intuitiva, seguindo a tendência e os padrões utilizados na maioria dos softwares que se propõem à análise e tratamento de imagens(16;2;1;7). Esta interface é composta de barra de menu, caixas de ferramentas, painel lateral de funcionalidades, ferramentas de criação de formas, área de trabalho e painel de snapshot.

Figura 2. - Interface gráfica do Quanto. 1) barra de menu; 2) caixas de ferramentas; 3) painel lateral de funcionalidades; 4) ferramentas de criação de formas; 5) área de trabalho; 6) painel de snapshot.



#### 3.2 ESTUDO DE CASO

Para validar o software e verificar sua eficácia e eficiência em ambiente uso, foram realizados experimentos práticos utilizando as medições estereológicas presentes no Quanto. Este experimento foi executado baseando-se em Mendonça (2014), que realiza a caracterização e a quantificação de ferrita- $\delta$  no metal de solda inoxidável austenítico.

Mendonça (2014) utilizou o método da contagem manual de pontos por microscopia ótica (MO) em imagens com diferentes aumentos para estimar o teor de ferrita- $\delta$ . Com o intuito realizar uma comparação entre o método de contagem manual, utilizado em Mendonça (2014), e o método de contagem proposto pelo Quanto, foram utilizadas as mesmas imagens, disponibilizadas pelos pesquisadores do Laboratório de Materiais Avançados da UENF (LAMAV – UENF), e os mesmos parâmetros entre os dois métodos, alterando-se somente a forma de realizar a contagem.

### 3.3 METODOLOGIA DE CONTAGEM UTILIZADA EM MENDONÇA (2014)

A quantificação da ferrita delta feita em Mendonça (2014) foi fundamentada na “Standard test method for determining volume fraction by sistematic manual point” (ASTM, 2011). O quantitativo de micrografias analisadas está distribuído no Quadro 1.

Quadro 1 - Quantitativo de amostras analisadas (Mendonça, 2014).

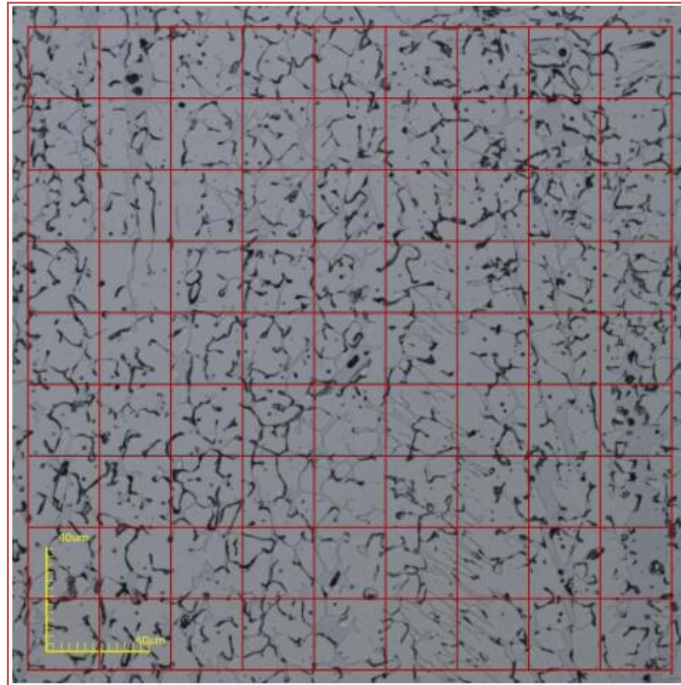
Aumento Amostra	430x	1075x	2136x	Total
1	5 (1ª camada - 312)	5 (1ª camada - 312)	5 (1ª camada - 312)	15
2	5 (1ª camada - 312) 5 (2ª camada - 308)	5 (1ª camada - 312) 5 (2ª camada - 308)	5 (1ª camada - 312) 5 (2ª camada - 308)	30
3	5 (1ª camada - 312) 5 (2ª camada - 308)	5 (1ª camada - 312) 5 (2ª camada - 309)	5 (1ª camada - 312) 5 (2ª camada - 309)	30
$\Sigma$	25	25	25	75

Foram analisadas quinze micrografias de cada camada de ferrita delta soldada em aço inoxidável austenítico. Destas, cinco no aumento de 430x, cinco em 1075x e outras cinco no aumento de 2136x. Em cada uma das 75 micrografias analisadas (Quadro 1) sobrepôs-se uma malha com 100 pontos, totalizando 7500 pontos. É importante ressaltar que, para cada camada de ferrita delta soldada, estavam disponíveis cerca de 27 micrografias e as 15 analisadas foram selecionadas aleatoriamente. Caso uma micrografia selecionada estivesse de má qualidade ou gerando muitas dúvidas na contagem, esta era descartada.

A contagem da ferrita- $\delta$  foi feita da seguinte maneira: após sobrepor a malha com os 100 pontos igualmente espaçados, a imagem foi convertida para o formato PDF e foi contado visualmente o número de pontos que incidiram sobre o constituinte de interesse, ou seja, a ferrita- $\delta$ . Cada ponto que caiu na borda da fase de interesse foi contado como 0,5 e cada ponto que gerou dúvida se estava fora ou dentro da ferrita- $\delta$  também foi contado como 0,5.

Após terminar a contagem, calculou-se a fração volumétrica(4;5;11). A Figura 3. exhibe uma micrografia analisada com a malha de pontos sobreposta.

Figura 3 - Micrografia de ferrita delta com malha de 100 pontos sobreposta(13).



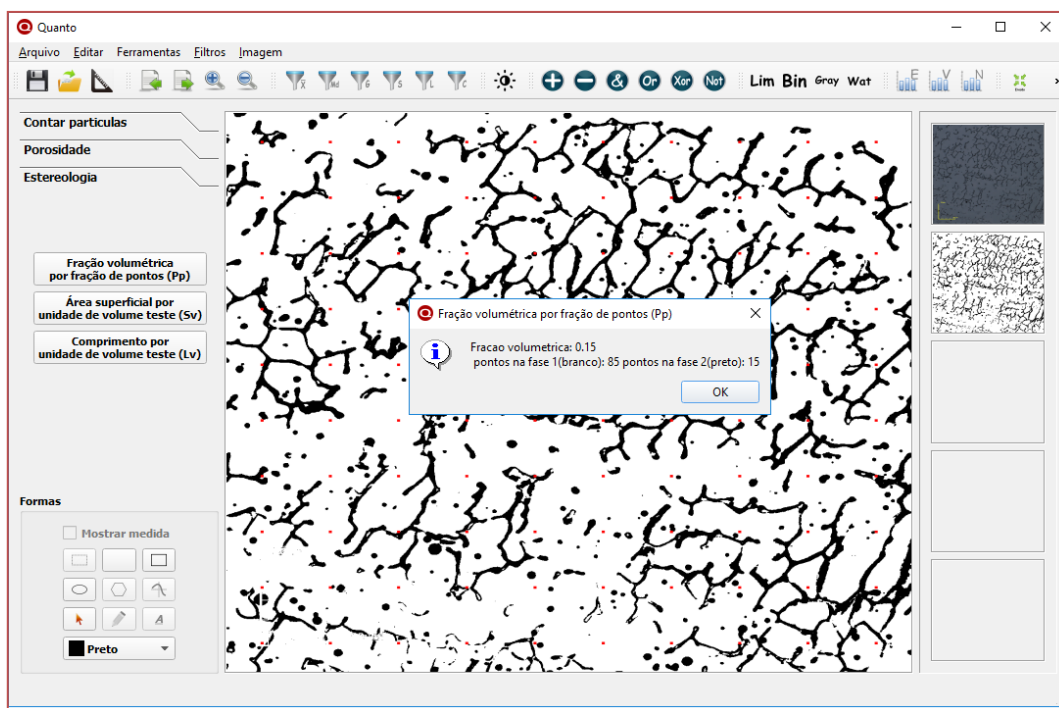
### 3.4 METODOLOGIA DE CONTAGEM UTILIZANDO O QUANTO

A fim de permitir a comparação entre os métodos de medições estereológicas, a análise de ferrita delta realizada utilizando o Quanto foi feita de maneira análoga àquela realizada em Mendonça (2014). Dentre as micrografias disponíveis (cerca de 27 para cada camada de solda, disponibilizadas pela autora), foi selecionada a mesma quantidade de imagens e foi utilizado o mesmo método de escolha supracitado (15 micrografias de cada camada selecionadas aleatoriamente).

A única diferença entre a análise realizada em Mendonça (2014) e a análise realizada no presente trabalho utilizando o Quanto é a forma efetiva de realizar a contagem. Para proceder a contagem no programa, cada micrografia foi carregada sem a malha de pontos e foi realizada uma binarização(12;10). Esta segmentação é necessária para separar a fase de interesse dos outros elementos da imagem.

Após realizar a binarização da micrografia, o botão “Fração volumétrica por fração de pontos (Pp)”, presente na aba “Estereologia” da barra lateral de funcionalidades do Quanto foi pressionado. Assim, o programa exibe a malha de pontos sobreposta na imagem binarizada e os seguintes valores referentes à contagem: quantidade de pontos incidentes na fase de interesse, quantidade de pontos que não incidiram na fase de interesse e a fração volumétrica calculada. A Figura 4. exibe uma micrografia após ser binarizada e submetida a esta análise.

Figura 4. - Micrografia de ferrita delta binarizada e submetida à análise de fração volumétrica por fração de pontos no Quanto.



### 3.5 RESULTADOS DA QUANTIFICAÇÃO DE FERRITA- $\Delta$

A quantificação de ferrita- $\delta$  na microestrutura dos aços é considerada importante, pois está relacionada com a resistência à corrosão e com as propriedades mecânicas destes materiais. Os resultados da quantificação realizada em Mendonça (2014), bem como os resultados da análise feita com o uso do Quanto são exibidos no Quadro 2.

Quadro 2 - Resultados da quantificação de ferrita delta por meio do método manual utilizado em Mendonça (2014) e por meio do Quanto.

Amostra/camada	Aumento	Média de pontos na fase de interesse nas 5 micrografias	
		Método manual de contagem (Mendonça, 2014)	Contagem proposta utilizando o Quanto
A1 312	430 x	22,9	23,6
	1075x	13,4	13,6
	2136x	10,2	12,6
A2 308	430 x	25,4	16,2
	1075x	14,7	11,6
	2136x	13	12
A2 312	430 x	24,1	15
	1075x	12,8	11
	2136x	12,9	13,8
A3 309	430 x	20,3	20,4
	1075x	15,3	14,4
	2136x	11,9	10
A3 312	430 x	23,5	22,4
	1075x	10,5	13,6
	2136x	9,5	14,6

Conforme pode ser visto no Quadro 2., os resultados da quantificação utilizando os dois métodos de contagem foram semelhantes na grande maioria dos casos. Somente em três casos houve diferença mais acentuada entre os resultados: na amostra A2 308, com aumento de 430x, na amostra A2 312, com aumento de 430x e na amostra A3 312 com aumento de 2136x. É importante ressaltar que, conforme constatado em Mendonça (2014), o aumento de 430x apresentou resultados destoantes de outros casos, evidenciando que este aumento possivelmente não é suficiente para este tipo de análise, gerando falhas.

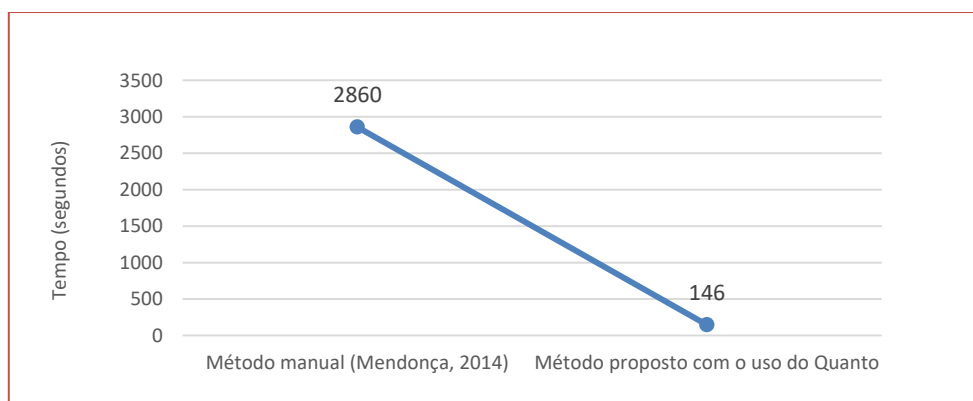
A maior diferença entre o procedimento de análise tradicional e o procedimento proposto neste trabalho com o uso do QUANTO consiste do tempo necessário de trabalho. O Quadro 3. apresenta os tempos em minutos que foram cronometrados na quantificação da ferrita delta por meio do Quanto.

Quadro 3 - Tempo gasto para a quantificação da ferrita delta por meio do Quanto.

Amostra	Aumento	Tempo total gasto para contagem das 5 imagens através do Quanto (min)
A1 312	430 x	02:50
	1075x	02:51
	2136x	02:10
A2 308	430 x	02:10
	1075x	02:20
	2136x	02:03
A2 312	430 x	02:02
	1075x	04:00
	2136x	01:33
A3 309	430 x	01:54
	1075x	02:05
	2136x	03:02
A3 312	430 x	01:40
	1075x	02:44
	2136x	03:19
Média		02:26

Conforme expresso pela autora, os experimentos realizados em Mendonça (2014) utilizando o método manual de contagem apresentaram tempo médio de 9 minutos e 32 segundos para cada imagem, totalizando 47 minutos e 40 segundos para cada grupo de 5 imagens. Enquanto o tempo médio gasto para a análise de um grupo de 5 micrografias utilizando o Quanto foi de 2 minutos e 26 segundos, o que representa um ganho da ordem de 95% na economia de tempo de trabalho para a quantificação de ferrita- $\delta$ . A Figura 5. apresenta graficamente a comparação entre o tempo de análise por meio do método manual utilizado em mendonça (2014) e o tempo de análise por meio do Quanto a cada grupo de 5 micrografias.

Figura 5 - Tempo de análise da ferrita- $\delta$  através do método manual e do método proposto com o uso do Quanto.





## 4 CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi desenvolvido um software denominado Quanto, que consiste de uma ferramenta simples e intuitiva direcionada a realizar diversos processos de contagem de elementos e análise de imagens. O software foi desenvolvido utilizando recursos multiplataforma, que possibilitam seu uso em diferentes sistemas operacionais, além de facilitarem a conversão para outras plataformas (Android, ios, etc.).

As funcionalidades de medições estereológicas e contagem de elementos em imagens, manual e automatizada, permitem que o Quanto atue de forma alternativa a métodos tradicionais de análise. Experimentos práticos comparando estes métodos tradicionais com o novo método proposto pela ferramenta mostraram que seu uso traz benefícios consideráveis de ergonomia, conforto, precisão dos resultados, reprodutibilidade, flexibilidade de trabalho e economia de energia. Além destes benefícios, os experimentos também mostraram que o Quanto pode reduzir o tempo de trabalho em até 95%, otimizando estudos e análises científicas.

## REFERÊNCIAS

- [1] Aguiar, T.V., Sant’anna-Santos, B.F., Azevedo, A.A., Ferreira, R.S. Anati Quanti: software de análises quantitativas para estudos em anatomia vegetal. *Planta Daninha*, Viçosa-MG, 25(4):649-659, 2007.
- [2] Collins, T.J. ImageJ for microscopy. *BioTechniques*, 43:S25-S30, 2007.
- [3] Cusumano, M. A., Yoffie, D.B. Software development on Internet time. *Computer*, 32(10):60–69, 1999.
- [4] Da Silva, A.G.P. (2007) Introdução à estereologia. Laboratório de Materiais Avançados - Universidade Estadual do Norte Fluminense, <http://aulas.e-agps.info/estereologia/estereologia.pdf> em: 05/06/2016.
- [5] De Moura, E.M. Análise gráfica de estruturas porosas sobre a ótica da estereologia. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) -Natal- RN, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, 2011.
- [6] Esteves, E.M. Simulação computacional de medidas estereológicas em estruturas de metal duro (WC-Co). Tese (Doutorado em ciência e engenharia de materiais) Natal – RN, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, 130p, 2011.
- [7] Francisco, J.S., Moraes, H.P., Dias, E.P. Evaluation of the Image-Pro Plus 4.5 software for automatic counting of labeled nuclei by PCNA immunohistochemistry. *Oral Pathology*,18(2):100-104, 2004.
- [8] Geuna, S. Disector principle in morphological researchthe revolution of counting “Tops”: two decades of the disector principle in morphological research. *Microscopy Research and Technique*, 2005, 66:270-274, 2005.
- [9] Goldenstein, H. Microscopia Óptica Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais - Universidade de São Paulo; [http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1\\_multipart\\_xF8FF\\_6\\_Microscopia\\_otica.pdf](http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_6_Microscopia_otica.pdf) em 05/05/2016.
- [10] Gonzalez, R. C., Woods, R., Eddins, S. Digital image processing using MATLAB. 1. ed. New Jersey: Person Education, Inc, 2004.
- [11] Mannheimer, W.A. Microscopia dos materiais: uma introdução. 1.ed. Sociedade brasileira de microscopia e microanálise. 112p, 2002.
- [12] Marques Filho, O., Vieira Neto, H., Processamento Digital de Imagens, 1. ed. Rio de Janeiro: Brasport, 331p., 1999.
- [13] Mendonça, S.V.S. Caracterização de ferrita- $\delta$  no metal de solda inoxidável austenítico. Monografia (Graduação em engenharia de materiais) Universidade Estadual do Norte Fluminense (Uenf), 2014.
- [14] Piedade, M.C.B. Avaliação estrutural, estereológica e biomecânica do efeito da aplicação do ultrassom no reparo de lesão lacerativa experimental do gastrocnêmio de rato. Tese (Doutorado em ciências) – São Paulo – SP, Universidade de São Paulo – USP, 166p., 2010.
- [15] Oliveira, K.C., Análise estereológica postmortem do córtex orbitofrontal de indivíduos acometidos por transtorno obsessivo-compulsivo ou por transtorno afetivo bipolar. Tese (doutorado em ciências) São Paulo – SP, Universidade de São Paulo – USP, 235p., 2013.
- [16] Sales, D.D.S. Desenvolvimento de um software livre para análise de imagens com estereologia quantitativa. Tese (doutorado em engenharia e ciência dos materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 187p., 2014.
- [17] Weibel, E.R. Stereological methods: Pratical methods for biological morphometry. Londres: Academic Press, 1979.

# Capítulo 22

## *Determinação de parâmetros indicadores de qualidade da água no Rio Uberabinha-MG*

*Rodrigo de Almeida Oliveira Peixoto*

**Resumo:** Diante da crescente poluição dos mananciais e recorrente escassez de água, a conservação e utilização racional dos recursos hídricos torna-se cada vez mais importante. Devido à intensificação da urbanização e industrialização, o município de Uberlândia apresenta reflexos negativos na qualidade da água superficial. Considerando-se que o município de Uberlândia tem como fonte principal para o abastecimento de água o Rio Uberabinha, o presente trabalho tem como objetivo determinar a partir de parâmetros indicadores de qualidade, o grau de degradação da água do rio devido a influência antrópica na região. No desenvolvimento desse trabalho foram realizadas coletas em dois pontos do Rio Uberabinha. As amostras de água foram coletadas com base nas Normas Técnicas da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. As análises dos parâmetros, nessa pesquisa, foram realizadas segundo as normas do Standart Method for Examinator Water and Wastewater. Os resultados dos parâmetros temperatura, pH, cor, turbidez, OD, nitrato e fósforo foram comparados com os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357 de 2005 para Água Doce Classe 2. Os parâmetros OD, cor e fósforo apresentaram valores em desacordo com a legislação. Sendo assim, fica claro que o trecho de amostragem do rio Uberabinha está sendo influenciado pelas atividades antrópicas da região.

## 1. INTRODUÇÃO

A água ocupa grande parte da superfície do planeta, sendo um constituinte inorgânico fundamental e insubstituível para a sobrevivência dos seres vivos em geral. Nas últimas décadas as questões ambientais relacionadas aos recursos hídricos assumiram papel importante na sociedade devido aos problemas causados principalmente pelas atividades antrópicas. A maior influência do homem sobre o meio ambiente com a intensificação das atividades rurais e industriais, e expansão de grandes centros urbanos de forma desordenada, são os principais responsáveis pela alteração do regime hídrico, e principalmente pela qualidade e quantidade de água disponível.

Estima-se que mais de um bilhão de pessoas no mundo sofra com escassez de água e que esta situação tende a se agravar ainda mais. A falta de adequação do uso da água em relação à disponibilidade existente em cada região tem causado muitas preocupações, pois as condições de deterioração da qualidade e redução da oferta caminham no sentido contrário às demandas crescentes nas atividades humanas (COSTA et al., 2007).

No Brasil, os recursos hídricos superficiais representam mais de 50% do total dos recursos da América do Sul, e 11% dos recursos mundiais. É fato que o País tem um enorme potencial hídrico (REBOUÇAS et al., 1999). Mesmo apresentando várias vantagens por dispor de grande quantidade de água, observa-se a falta de conscientização por um desenvolvimento sustentável, pois a população possui a tendência desvantajosa de degradar e desperdiçar esse recurso.

Segundo Rocha (2008), os impactos ambientais aumentam com o crescimento populacional mundial devido ao uso irracional dos recursos naturais, tendo em vista que estes são responsáveis pela manutenção da vida da sociedade. Dentre tais recursos, a água está presente em grande parte de processos que propiciam o desenvolvimento econômico, cultural e social.

De acordo com a Agência Nacional de Águas - ANA, o monitoramento e a avaliação da qualidade das águas superficiais e subterrâneas são fatores primordiais para a adequada gestão dos recursos hídricos, permitindo a caracterização e a análise de tendências em bacias hidrográficas, sendo essenciais para várias atividades de gestão, tais como: planejamento, outorga, cobrança e enquadramento dos cursos de água.

O município de Uberlândia está localizado no estado de Minas Gerais na região do Triângulo Mineiro. Segundo o IBGE (2014), a região se encontra em grande desenvolvimento, com uma área de aproximadamente 4.115 km<sup>2</sup> e uma população maior que 800 mil habitantes que são abastecidos pelo Rio Uberabinha. O Rio nasce no município de Uberaba passa por Uberlândia e Tupaciguara e vai até Araguari, possuindo em torno de quarenta e nove afluentes. Devido a grande influência antrópica, o rio apresenta indicadores de degradação ambiental típicos de áreas urbanizadas.

A bacia hidrográfica do Rio Uberabinha está localizada entre as coordenadas 18°33'49" e 19°24'33" de latitude Sul e 47°50'30" e 48°40'18" de longitude Oeste no estado de Minas Gerais. O rio apresenta 140 km de extensão, e possui área de aproximadamente 22 mil km<sup>2</sup> (SALLA et al., 2014). O rio Uberabinha é afluente do rio Araguari, que por sua vez faz parte da bacia do rio Paranaíba.

Os principais usos das águas do Rio Uberabinha estão vinculados ao consumo humano, dessedentação de animais, irrigação (cana-de-açúcar, soja e milho), indústrias alimentícias e geração de energia elétrica (ROSOLEN et al., 2009). A geologia da bacia do rio Uberabinha é constituída por ocorrências do período Cenozoico, como aluviões holocênicos e coberturas dendrítico-lateríticas, apresenta ainda elementos da formação Marília, como arenitos imaturos e conglomerados e por fim basaltos da formação Serra Geral (NISHIYAMA, 1989 apud NOGUEIRA; RODRIGUES, 2008).

## 2. OBJETO

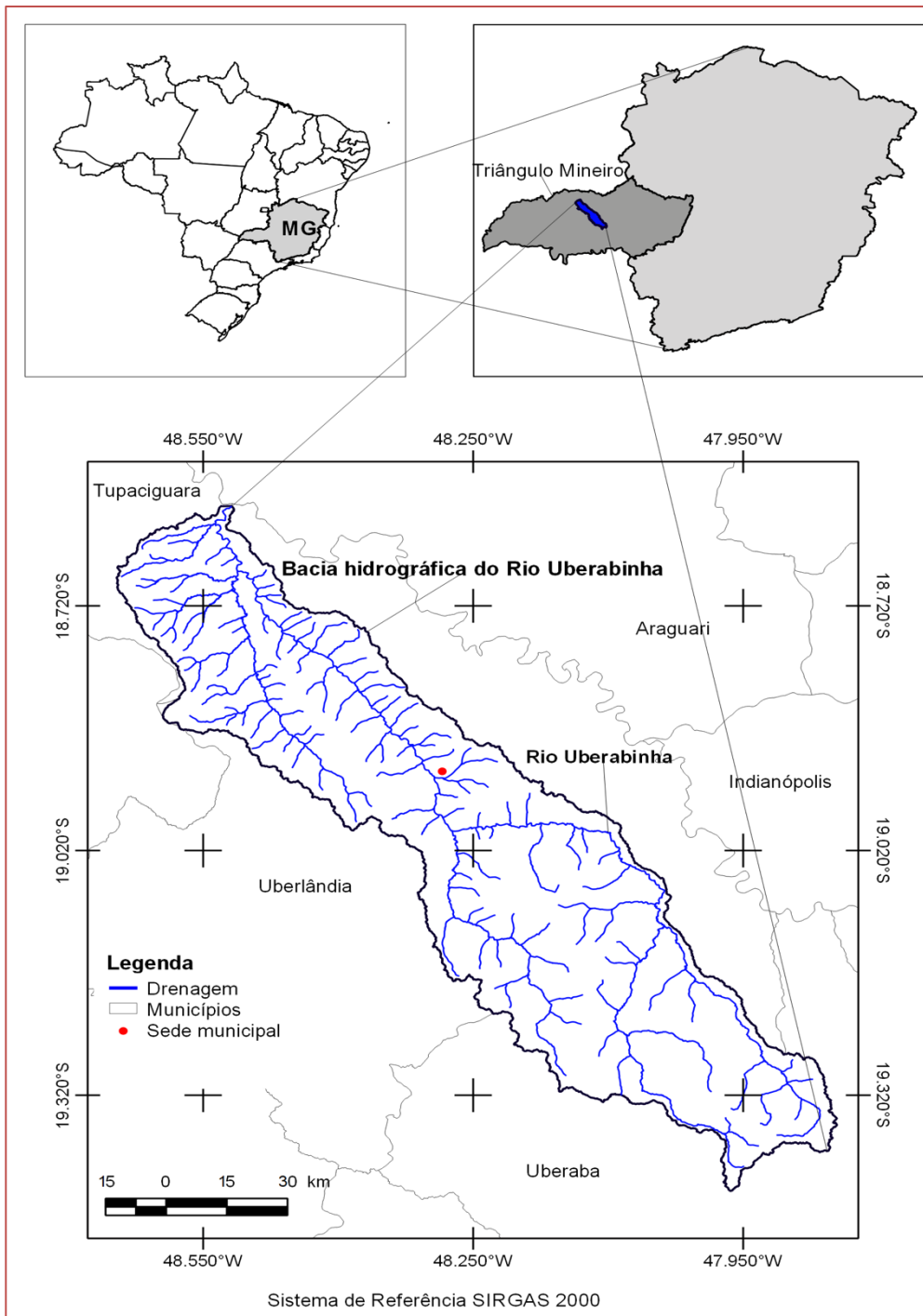
Considerando-se que é muito importante que o rio tenha uma água de boa qualidade e que os dados de monitoramento de qualidade das águas constituem uma das dimensões indispensáveis à correta contextualização da tomada de decisões na gestão do meio ambiente, o presente trabalho tem como objetivo determinar a partir de parâmetros indicadores de qualidade, o grau de degradação da água do Rio Uberabinha devido a influência antrópica na região e assim, contribuir no planejamento e gestão adequada desse recurso hídrico.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Foi realizado um plano de amostragem ao longo do rio Uberabinha, estabelecendo dois pontos de amostragem, com a realização de duas coletas, a primeira no período de estiagem e a segunda no período chuvoso. As coordenadas geográficas dos pontos são: S18°53'30,48" e W48°18'57,85" para o ponto 1 e S18°52'39" e W48°20'23,7" para ponto 2. Os pontos de coletas foram definidos a partir de um planejamento e estudo do curso do rio e da influência antrópica das comunidades e indústrias que exercem interferência direta na qualidade da água. A localização da bacia hidrográfica do Rio Uberabinha está ilustrada na Figura 1.

Figura 1 – Localização da Bacia hidrográfica do Rio Uberabinha.



Fonte: Autor.

### 3.1. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As amostras de água foram coletadas com base nas Normas Técnicas da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. Todas as amostras coletadas foram analisadas no Laboratório de Qualidade Ambiental – LAQUA. Os parâmetros físicos pH, cor, turbidez e oxigênio dissolvido foram medidos pelo método eletrométrico, conforme as respectivas normas da ABNT. Os demais parâmetros, fósforo e nitrato, foram analisados segundo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005), em triplicata obtendo a média dos valores. A comparação dos parâmetros relativos às águas doces investigados nesta pesquisa, foi realizada com utilização da Resolução CONAMA Nº 357/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água.

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O ponto 1 de amostragem está localizado na zona urbana da cidade de Uberlândia e apresenta influência direta das indústrias da região. Já o ponto 2 não está na área urbana da cidade, porém existe evidência de degradação na qualidade da água devido as atividades agrícolas locais. Na Figura 2, estão ilustrados os dois pontos de coletas da pesquisa.

Figura 2 – Pontos de amostragem do Rio Uberabinha.



Durante o desenvolvimento do trabalho foram obtidas as médias dos resultados dos parâmetros de qualidade de água analisados. Os resultados dos dois pontos nas duas coletas nos diferentes períodos do ano foram relacionados e comparados com os valores estabelecidos pela legislação de acordo com a classificação do Rio Uberabinha quanto ao seu uso. Sendo esse corpo hídrico de água bruta enquadrado na Resolução CONAMA nº 357/2005 para Água doce de Classe 2. Os resultados dos parâmetros analisados são apresentados na tabela 1.

Tabela 1- Parâmetros analisados nos dois pontos nas duas coletas realizadas.

Parâmetros	Primeira Coleta		Segunda Coleta	
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2
Temperatura (°C)	23,0	22,0	24,0	24,0
pH	6,70	6,48	7,09	6,91
Cor (mg Pt/L)	45,0	41,0	161	117
Turbidez (UNT)	33,0	30,0	34,1	37,5
OD (mg/L)	4,0	4,0	4,3	4,93
Nitrato (mg/L)	2,42	4,29	3,13	1,43
Fósforo (mg/L)	0,06	0,09	0,78	0,25

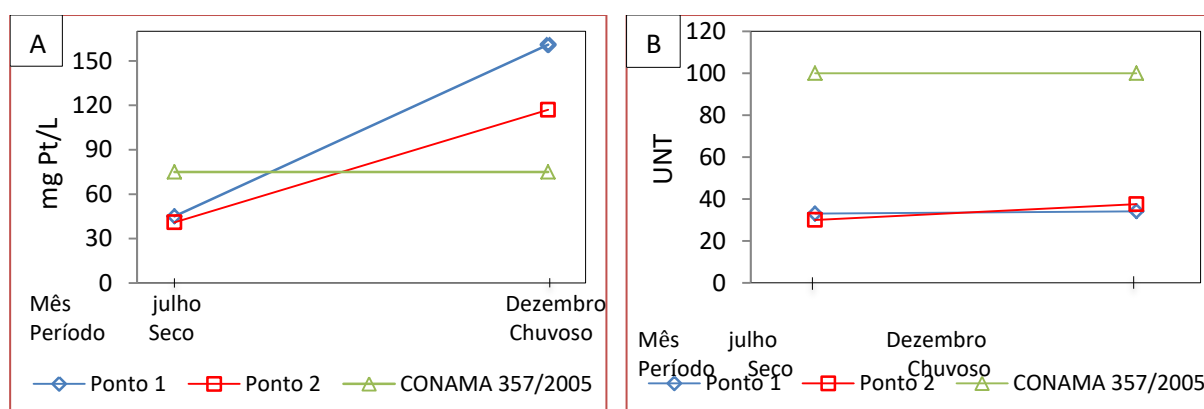
A primeira coleta foi realizada no período de estiagem, no mês de julho. Já a segunda coleta foi realizada no mês de dezembro, que corresponde à época de precipitações acentuadas. O valor máximo de

temperatura variou de 22 a 24°C. Todos os valores de temperatura estão dentro da faixa de 20°C a 30°C, característica de ambientes aquáticos.

Com relação ao parâmetro pH, fica evidente a partir da Tabela 1, que em todas as amostragens nos dois pontos do rio, os valores estão entre 6,28 e 7,97. Sendo assim, os resultados obtidos se enquadram na legislação que estabelece valores de 6,0 a 9,0. Além disso, observa-se que os teores de pH na época chuvosa são maiores do que no período de estiagem. Piratoba et al. (2017), visando determinar a influência do polo industrial de Barcarena na qualidade da água, realizaram um estudo no rio Pará. Esses autores obtiveram valores de pH próximos a neutralidade e também mostraram que no período chuvoso os teores de pH no rio foi maior do que na época menos chuvosa. Já Pereira et al. (2007) identificaram características ácidas nas águas do rio Murucupi, com teores de pH entre 4,35 e 6,15.

Os resultados de cor e turbidez das amostras analisadas e a comparação com a resolução estão apresentados na Figura 3. É estabelecido valor máximo de 75 mg Pt/L para o parâmetro cor e de 100 UNT para o parâmetro turbidez.

Figura 3 – Resultados dos parâmetros Cor (A), e Turbidez (B), nos diferentes períodos de amostragem e comparados com a Resolução do CONAMA 357/2005.

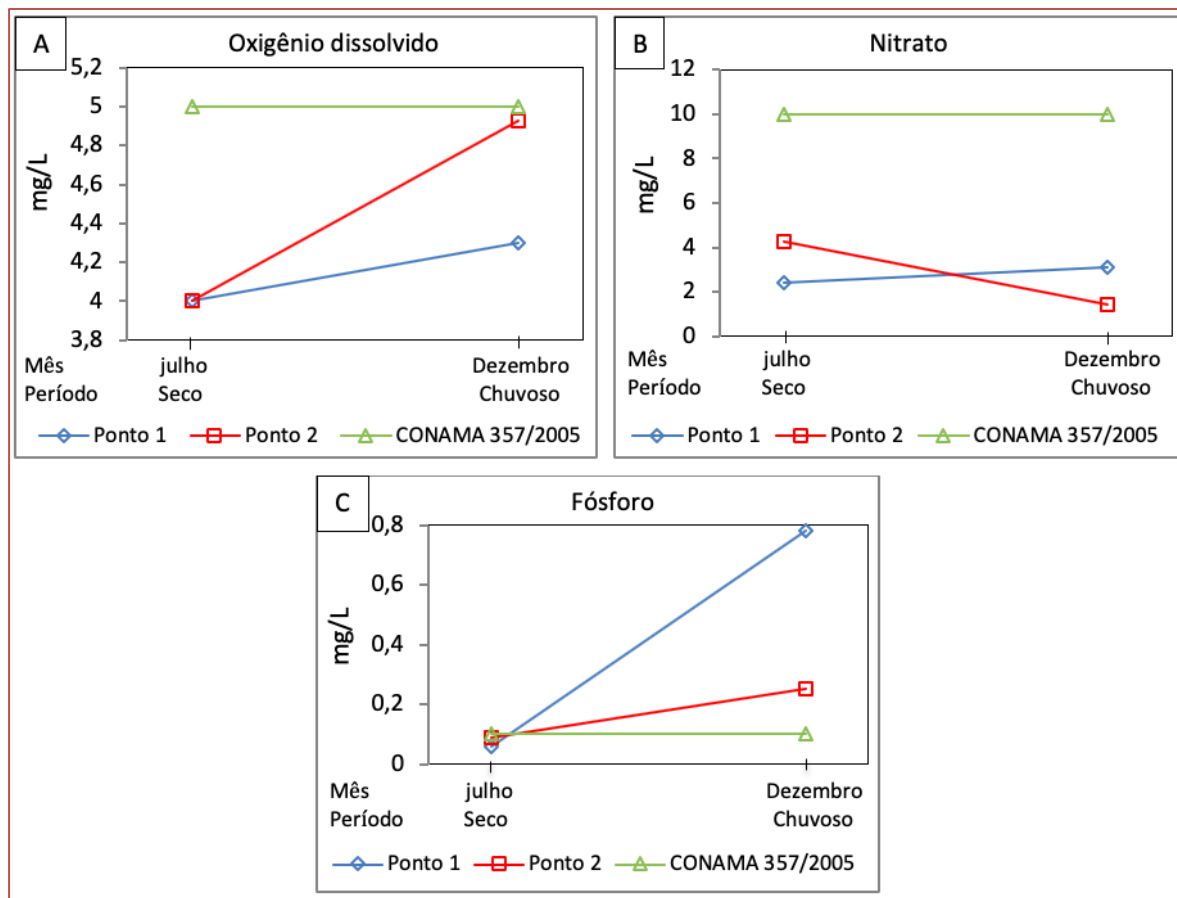


A cor do rio Uberabinha nos dois pontos está acima do valor máximo permitido na época de maiores precipitações. A grande concentração de cor nas amostras é representada pelo grau de redução de intensidade de passagem de luz, isso ocorre devido à presença de sólidos dissolvidos. Os valores acima do permitido podem ser explicados pela grande quantidade de despejos industriais e domésticos com grande concentração de matéria orgânica no ponto 1 e pelo aumento da carga de sedimentos no corpo hídrico devido à erosão do solo no ponto 2. Os valores obtidos são maiores se comparados com os teores obtidos por Piratoba et al. (2017), que obteve valores médios de cor entre 48,29 a 96,11 mg Pt/L para o período chuvoso.

Todos os valores de turbidez estão abaixo dos valores máximos permitidos pela legislação. O mesmo foi obtido por Siqueira et al. (2012), ao avaliarem a qualidade da água do rio Parauapebas, encontraram valores de turbidez dentro dos padrões da legislação, que oscilou em consequência do material em suspensão devido à entrada de materiais carreados para o rio.

Os resultados de oxigênio dissolvido (OD), nitrato e fósforo encontrados nas amostras de água são comparados com a resolução CONAMA nº 357/2005 como representado na Figura 4. A legislação estabelece para OD valor médio de concentração maior que 5 mg/L, para nitrato e fósforo valor máximo permitido de 10 mg/L e de 0,1 mg/L respectivamente.

Figura 4 – Resultados dos parâmetros Oxigênio dissolvido (A), Nitrato (B), Fósforo (C) nos diferentes períodos de amostragem e comparados com a Resolução do CONAMA 357/2005.



Como observado na Figura 4, a concentração de oxigênio dissolvido nos dois pontos e nos períodos de amostragem está abaixo do valor estabelecido na resolução CONAMA 357 (2005). A baixa concentração de OD pode estar ocorrendo devido ao aporte de matéria orgânica no rio pelo despejo de efluentes industriais e domésticos. De acordo com Haddad (2007), o lançamento de esgotos domésticos implica no aumento da carga de matéria orgânica e envolve processos respiratórios de bactérias reduzindo os níveis de OD. Pinto, Oliveira e Pereira (2010) no trabalho realizado no Córrego Bom Jardim, atribuíram a baixa concentração de OD a elevada carga de esgoto doméstico nesse corpo hídrico, além disso, afirmaram que o oxigênio representa um dos principais indicadores de qualidade.

Quando se compara os valores de oxigênio dissolvido nos dois períodos de amostragem, fica evidente que ocorre o aumento da concentração em épocas de maiores precipitações, isso pode estar ocorrendo devido à turbulência causada pelo aumento da vazão, que influencia diretamente a reaeração superficial da água. A reaeração corresponde à absorção de oxigênio atmosférico, cuja taxa de absorção é expressa pelo coeficiente de reaeração VON SPERLING (1996).

As concentrações de nitrato em todas as amostras estão dentro do valor máximo permitido pela legislação. O excesso de nitrato em água é preocupante por causar em recém-nascidos a síndrome do bebê azul; e em adultos, conforme pesquisas, pode ser responsável por causar câncer de estômago, e aumentar a probabilidade de câncer de mama em mulheres (BAIRD; CANN, 2011).

A concentração de fósforo no período de estiagem foi menor que o valor estabelecido pela legislação. O mesmo não ocorre na época chuvosa, pois os dois pontos de amostragem apresentam concentrações acima do valor máximo permitido, que é de 0,1 mg/L para esse tipo de curso hídrico. As altas concentrações de fósforo no corpo hídrico pode desencadear alterações nas características químicas e físicas do meio, podendo trazer consequências negativas com o desequilíbrio do ecossistema aquático. Luz (2009) afirma que o lançamento de efluentes domésticos representa a principal fonte de fósforo nos corpos d'água, já que estes contêm detergentes superfosfatados e a própria matéria fecal, rica em proteínas. Danelon, Netto e Rodrigues (2012), analisaram a qualidade da água do córrego Terra Branca, também no município de

Uberlândia, e obtiveram na maioria das amostras quantidades de fósforo acima dos valores permitidos pela Resolução N<sup>o</sup> 357/05 do CONAMA. Segundo os mesmos autores, além do despejo de efluentes, outro fator que pode influenciar a quantidade de fósforo no corpo hídrico é a utilização de fertilizantes ricos em fósforo.

## 5. CONCLUSÕES

Alguns parâmetros estão em desacordo com os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA n<sup>o</sup> 357/2005. A concentração de Oxigênio Dissolvido nos dois pontos e nos diferentes períodos de amostragem encontra-se abaixo de 5 mg/L. O parâmetro Cor, no período de estiagem está de acordo com a legislação, porém na época chuvosa os valores ficaram acima de 75 mgPt/L para os dois pontos. A turbidez e a concentração de nitrato do rio Uberabinha estão abaixo dos valores máximos estabelecidos pela legislação. O Fósforo no período de maiores precipitações, apresenta concentração acima de 0,1 mg/L no ponto 1 e no Ponto 2. Sendo assim, fica claro que o trecho de amostragem do rio Uberabinha está sendo influenciado pelas atividades antrópicas da região.

Devido as características da região, acredita-se que a qualidade da água no ponto 1 está sendo degradada pelo lançamento de efluentes industriais e domésticos no corpo hídrico. Já o ponto 2, mais afastado da área urbana, está sofrendo com o carreamento de fertilizantes para o curso d'água, principalmente no período chuvoso.

É necessário que se faça o tratamento adequado dos efluentes e o gerenciamento do uso do solo, para que ocorra a diminuição dos despejos industriais e do carreamento de fertilizantes para o corpo hídrico. Além disso, é importante que seja feito monitoramentos periódico na região, para melhorar a qualidade da água do rio. Nesse sentido, o estudo foi importante por fornecer subsídios para tomada de decisão dos setores competentes, assim espera-se que ações efetivas pautadas no manejo integrado dos recursos hídricos sejam tomadas, com ojetivo de interromper o processo de degradação, garantindo a preservação do ambiente.

## REFERÊNCIAS

- [1] AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (Brasil) (ANA). Indicadores de qualidade: índice de qualidade das águas. Disponível em: <<http://www.ana.gov.br/>>. Acesso em: 20 de Dezembro de 2018.
- [2] APHA - American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed. Washington. 2005.
- [3] BAIRD, C.; CANN, M. Química Ambiental. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- [4] CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Conama n<sup>o</sup> 357. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 08 de Dezembro de 2018.
- [5] COSTA, Felipe Provenzale Mariano; DUARTE, W de O; NISHIYAMA, Luiz. Mapa da permeabilidade do Solo da bacia do Rio Uberabinha Elaborado a partir de Ensaios In Situ. 6<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Cartografia Geotécnica e Geoambiental. Uberlândia. 2007
- [6] DANELON, Jean Roger Bombonato; NETTO, Fausto Miguel da Luz; RODRIGUES, Silvio Carlos. Análise do nível de fosforo total, nitrogênio amoniacal e cloretos nas águas do córrego terra branca no município de Uberlândia (mg). Revista Geonorte, Uberlândia, v. 1, n. 4, p.412-421, 2012.
- [7] IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Tendências Demográficas. Disponível em:<<http://cidades.ibge.gov.br/painel/painel.php?codmun=317020>> Acesso em: 2 Nov. 2018.
- [8] LUZ, C. N. Uso e ocupação do solo e os impactos na qualidade dos recursos hídricos superficiais da bacia do rio Ipitanga. 2009. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.
- [9] NOGUEIRA, T. C.; RODRIGUES, S. C. Compartimentação Morfológica Com Base Em Dados Srtm : Estudo De Caso Bacia Do Rio Uberabinha, Morphological Compartments Based on Srtm Data : a Case Study in Uberabinha Basin , Uberlândia-Mg. v. 2, p. 154–169, 2008.
- [10] PEREIRA, Simone de Fátima; DE LIMA, Maurício Araújo; FREITAS, K'Ellen Heloizy; MESCOUTO, Cleide Samara; SARAIVA, Augusto Fonseca. Estudo químico ambiental do Rio Murucupi- Barcarena, PA, Brasil área impactada pela produção de alumínio. Revista Água & Ambiente, v. 2, n. 3, 2007. <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.34>
- [11] PIRATOBA, Alba Rocio Aguilar; RIBEIRO, Hebe Morganne Campos; MORALES, Gundisalvo Piratoba.; GONÇALVES, Wanderson Gonçalves. Caracterização de parâmetros de qualidade da água na área portuária de



Barcarena, PA, Brasil. Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science, v. 12, n. 3, p.435-456, 2 maio 2017. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrograficas (IPABHi).

[12] REBOUÇAS, Aldo da Cunha; BENEDITO, Braga; TUNDISI, José Galizia. Águas Doces no Brasil: Capital ecológico, uso e conservação. 1ª edição. São Paulo: Escrituras editora, 1999.

[13] ROCHA, Jadson Luiz Simões. Indicador integrado de qualidade ambiental, aplicado à gestão da Bacia Hidrográfica do Rio Jiquiriça - BA. Ilhéus - Bahia. Mestrado desenvolvimento regional e meio ambiente, Universidade Estadual de Santa Cruz, 2008.

[14] ROSOLEN, V.; HERPIN, U.; COELHO, N.M.M.; COELHO, L.M.; BRITO, J.L.S.; SILVA, L.A.; LIMA, S.C. Qualidade dos sedimentos no rio Uberabinha - Uberlândia, MG e implicações ambientais. Revista Brasileira de Geociências, v. 39, n. 1, março, p. 151-159, 2009.

[15] SALLA, M. R; ARQUIOLA, J. P; SOLERA, A; ALVAREZ, J. A; PEREIRA, C. E; ALAMY FILHO, J. E; OLIVEIRA, A. L. Sistema de Suporte à Decisão em Recursos Hídricos na Bacia Hidrográfica do Rio Uberabinha, Minas Gerais. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, Porto Alegre, v. 19, n. 1, p.189-204, jan. 2014.

[16] SIQUEIRA, Gilmar; APRILE, Fábio; MIGUÉIS, Antônio Miguel. Diagnóstico da qualidade da água do rio Parauapebas (Pará – Brasil). Acta Amazonica. v. 42, n. 3, p. 413 – 422, 2012.

[17] VON SPERLING, Marcos. Introdução à qualidades das águas e ao tratamento de esgotos, Belo Horizonte: DESA, 1996. 243p.

# Capítulo 23

## *Construções sustentáveis na construção civil e o compromisso socioambiental*

*Lucas Menezes de Farias*

*Jefferson Luiz Alves Marinho*

*Janeide Ferreira Alencar de Oliveira*

**Resumo:** Este trabalho busca explorar a ideia de construção sustentável no espaço urbano, pois à medida que a população cresce e as cidades se desenvolvem, o campo da construção civil cresce gradativamente e, em consequência, ocorre a expansão da infraestrutura e melhoramentos públicos das cidades. A Construção Civil tem gerado impactos ambientais que podem ser minimizados e resolvidos. Por isso, é preciso buscar uma relação harmônica com o meio ambiente, uma vez que é necessário um equilíbrio ambiental para que haja um desenvolvimento que beneficie a sociedade, sem que ocorra esgotamento dos recursos naturais. A utilização de materiais sustentáveis nas construções e a aplicação dos princípios da sustentabilidade têm demonstrado alternativas para o desenvolvimento sustentável da Construção Civil. Preocupações no setor econômico, social e ambiental devem ser levadas em consideração visando a qualidade de vida da sociedade e contribuindo para a sustentabilidade do meio ambiente. Apesar de haver degradação ambiental na Construção Civil, é possível melhorar o vínculo com o meio ambiente, pois as construções são necessárias e importantes para o desenvolvimento das cidades. As construções sustentáveis representam uma ideia que pode minimizar os problemas ambientais, contribuindo para a sustentabilidade. Nesse contexto, o presente artigo analisa a aplicação de construções sustentáveis na Construção Civil e de que forma a responsabilidade socioambiental se manifesta. Para a realização desse trabalho foi utilizada como metodologia a pesquisa bibliográfica e foi possível perceber que há pouco uso de técnicas de construção sustentáveis. Entretanto, é possível ampliar essa ideia nos cursos voltados para a Construção Civil, pois construções sustentáveis demonstram preocupação socioambiental o que é fundamental para o desenvolvimento sustentável.

**Palavras chave:** Construção, Sustentabilidade, Responsabilidade socioambiental.

## 1 INTRODUÇÃO

As cidades estão em constante desenvolvimento, expandindo-se cada vez mais. Com o crescimento da população no meio urbano, faz-se necessário a ampliação da infraestrutura e de melhoramentos públicos nas cidades brasileiras, através da construção indústrias, hospitais, escolas, aeroportos, dentre outros. Sendo assim, é necessário um planejamento no uso desses espaços. E nesse momento surge a Construção Civil.

A atuação desse setor tem papel fundamental no processo de urbanização, contudo, envolve um processo complexo, já que a estruturação dos projetos passa por várias etapas, a fim de organizar o espaço a ser construído. Apesar da construção civil ser o ponto de partida para o desenvolvimento das cidades e para a organização espacial, ela gera algum tipo de poluição.

Mendonça (2015) evidencia que a poluição se manifesta de várias formas, dentre as quais se destacam a atmosférica e a da água. De acordo com o Programa de Meio Ambiente das Nações Unidas (UNEP, 2007), 30% a 40% das emissões de gases, com efeito de estufa, devem-se aos edifícios e à indústria da Construção Civil, incluindo a produção de materiais de construção, manutenção e demolição, bem como, o uso e ocupação.

Tudo isso exige uma séria preocupação ambiental, uma vez que os gases de efeito estufa estão relacionados com o aumento da temperatura, contribuindo assim, para o aquecimento global que vem sendo um problema bastante crítico na atualidade, principalmente nas chamadas “ilhas de calor”, presentes nos grandes centros urbanos. A poluição pode ainda contribuir para gerar outros desequilíbrios ambientais, sendo necessários critérios que visem à sustentabilidade na Construção Civil. O uso de materiais sustentáveis nas construções tem sido uma alternativa interessante, pois visa a contribuição ambiental. Além disso, devem-se focar em construções com a permanência do maior número possível de árvores, pois elas exercem papel na redução do aquecimento global, já que absorve o gás carbônico (CO<sub>2</sub>) que é responsável pelo aumento da temperatura do planeta.

O presente trabalho tem como objetivo analisar a aplicação de construções sustentáveis na Construção Civil e verificar de que forma a responsabilidade socioambiental se manifesta. Para isso, foi utilizada como metodologia a pesquisa bibliográfica.

## 2 O CONCEITO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

O conceito de desenvolvimento sustentável não é muito antigo. Foi usado pela primeira vez no Relatório Brundtland elaborado pela Comissão Mundial Sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (1991) como sendo aquele que permite satisfazer as necessidades do presente sem comprometer as possibilidades das gerações futuras satisfazerem as suas. Tendo em vista essa definição, pode-se deduzir que o desenvolvimento sustentável só é possível se houver uma preocupação com a conservação dos recursos naturais, pois a sociedade é completamente dependente deles para a sua sobrevivência, por isso, faz-se necessário estabelecer uma relação de equilíbrio socioambiental.

A Construção Civil merece uma atenção enorme em se tratando de desenvolvimento sustentável, pois é fator fundamental para avanço da sociedade. A urbanização deve sempre priorizar a preocupação com o meio ambiente. Os recursos hídricos, por exemplo, são fundamentais à sobrevivência humana, pois estão relacionados com geração de energia, produção agropecuária, desenvolvimento industrial, doméstico, dentre outros. Por isso, deve haver planejamento nas formas de uso da água nos projetos de construção como, por exemplo, meios possíveis de estocar água de chuva. Deve-se atentar também ao uso de materiais de isolamento acústico, a fim de proporcionar tranquilidade às pessoas que residem próximo e aos que habitarão aquele imóvel a ser construído. Outro fator importante, que demonstra preocupação socioambiental, é proporcionar ambientes que tenham vegetações, pois elas melhoram a qualidade do ambiente, proporcionando frescor.

## 3 CONSTRUÇÕES SUSTENTÁVEIS

A Construção Civil precisa buscar meios que não causem danos ao meio ambiente, ou caso causem, que sejam os mínimos possíveis. Quanto aos danos ambientais, é possível encontrar alternativas que possam melhorar a construção no sentido de torná-la mais sustentável.

Couto et al. (2006, p. 05) apontam que o uso de materiais reciclados pode ser uma das alternativas para uma construção mais sustentável. “O uso de materiais reciclados irá encorajar indústrias e governos a investigar novas tecnologias para reciclar, e para criar uma rede de suporte mais larga para futura reciclagem e reutilização” O uso de materiais sustentáveis evidencia maior responsabilidade com o meio ambiente, sendo interessante ampliar esse tipo de construção.

Sobre os materiais sustentáveis, Wieczynski (2015), destaca o tijolo ecológico, as placas ecológicas, captação de água de chuva e ressalta a importância ecológica desses materiais. Quanto ao tijolo, é ecológico porque, diferentemente do tijolo convencional, não precisa ser cozido em fornos, eliminando assim a utilização de lenha e a derrubada de dez árvores para a fabricação de mil tijolos. Sendo assim, sem o uso da lenha não haverá fumaça e nem emissão de gases de efeito estufa. Já as placas ecológicas são feitas com material 100% reciclado pós-consumo, em que há baixa absorção de umidade (< 4%), é resistente a agentes químicos, é isolante termo-acústico e a captação de água de chuva colabora para reduzir o valor da conta de água, além de servir de reserva em períodos de seca ou falta d’água, ainda reduz a necessidade de água para fins não potáveis no imóvel, como regas de jardins, lavagem de automóveis e descarga de vasos sanitários, limpezas domésticas e educa ambientalmente quem tem contato com o sistema.

A Construção Civil tem uma relação ambiental e social, já que contribui também para geração de emprego e ajuda a circular a economia de um país. Sendo assim, é necessária uma preocupação ainda mais acentuada para se obter construções sustentáveis. Sobre economia, emprego e impactos ambientais, é importante constatar que:

A indústria da construção, respondendo às necessidades sociais e económicas, cria e implanta infra-estruturas (estradas, barragens, linhas de caminho de ferro), zonas urbanas (Edifícios e Parques), promovendo o crescimento (representava na Europa em 1999 - OCDE, 2003 - 9,7% do Produto Nacional Bruto e 7,5% do emprego) e suporte os processos de desenvolvimento. As actividades da sua tipologia induzem também, em muitos casos, alterações substanciais no ambiente, incluindo impactes ambientais muito significativos. Em muitos casos, esses impactes, ou pelo menos parte deles, são de carácter negativo e afectam decisivamente o ambiente actual e futuro (PINHEIRO, 2003, p.01).

Os impactos ambientais exercem extrema importância na Construção Civil, pois seus efeitos podem comprometer o desenvolvimento sustentável. Além de conhecer o espaço onde haverá a construção, é necessário escolher de forma cautelosa os materiais a serem utilizados, pois, eles podem causar impactos ambientais catastróficos. Para se perceber a importância dos materiais de construção no contexto da construção sustentável, importa saber desde logo quais os impactos ambientais provocados pela extração das matérias-primas necessárias à sua produção (TORGAL E JALALI, 2010). É importante ainda envolver a atuação de profissionais de diversas áreas: engenheiros, arquitetos, tecnólogos, ambientalistas, biólogos, geógrafos, advogados, dentre outros. Ou seja, a participação de profissionais da área ambiental contribui bastante no que se refere ao uso dos recursos naturais.

#### 4 PRINCÍPIOS DA SUSTENTABILIDADE

Para considerar uma construção sustentável é necessário levar em consideração alguns princípios a serem adotados. Para esta análise, consideram-se aqueles mencionados por Kibert (1994):

- Minimizar o consumo de recursos;
- Maximizar a reutilização dos recursos;
- Utilizar recursos renováveis e recicláveis;
- Proteger o ambiente natural;
- Criar um ambiente saudável e não tóxico;
- Fomentar a qualidade ao criar o ambiente construído.

As construções sustentáveis obedecem a esses princípios, pois sua finalidade é contribuir com o desenvolvimento sustentável. A minimização do consumo de recursos naturais possibilita sua preservação. A água, por exemplo, precisa ser economizada, sendo necessárias estratégias que propiciem a sua reutilização, pois a sua falta afetaria diretamente a vida no planeta. A proteção ambiental inclui a conservação da vida vegetal, uma vez que as plantas são responsáveis pelo equilíbrio da temperatura, ajudando a reduzir as concentrações de gás carbônico, contribuindo para a proteção do ambiente natural. Portanto, quanto menos madeira se utilizar em uma construção, maior será essa proteção. Também é importante criar um ambiente agradável, com maior frescor natural. Janelas grandes, por exemplo, possibilitam maior entrada de ar e iluminação natural, e isso deve ser levado em conta no processo de construção.

Quando se opta pela utilização de recursos renováveis e recicláveis nas construções, ocorre contribuição ambiental, na medida em que os recursos naturais são limitados e o uso indiscriminado desses recursos pode comprometer as gerações futuras quanto ao acesso aos bens naturais.

Para apontar uma construção como sustentável, Mateus e Bragança (2004), consideram algumas variáveis para avaliar a sustentabilidade. Esses parâmetros estão representados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros que podem ser considerados na avaliação da sustentabilidade.

INDICADORES		
Ambiental	Funcional	Econômico
Potencial de aquecimento global	Isolamento sonoro a sons de condução aérea	Valor de construção
Energia primária incorporada (PEC)	Isolamento sonoro a sons de percussão	Custo de manutenção
Conteúdo reciclado	Isolamento térmico	Custo de reabilitação
Potencial de reciclagem	Durabilidade	Custo de desmantelamento/demolição
Reservas remanescentes de matéria prima	Comportamento ao fogo	Valor residual
Quantidade de matéria/recursos naturais utilizados	Flexibilidade de utilização	Custo de tratamento para devolução ao ambiente natural

Fonte: Mateus e Bragança (2004).

## 5 SOLUÇÕES SUSTENTÁVEIS PARA A CONSTRUÇÃO

Com base na Tabela 1, pode-se incorporar soluções sustentáveis para a construção levando-se em conta os indicadores ambiental, funcional e econômico.

No aspecto ambiental, consideram-se algumas soluções sustentáveis como maior atenção ao potencial de aquecimento global e de reciclagem, quantidade de matéria e recursos naturais utilizados de forma minimizada e a incorporação de energia primária.

No setor funcional, leva-se em conta o funcionamento do imóvel a ser construído, como isolamento térmico, sonoro, durabilidade, dentre outros. E no que se refere ao fator econômico, deve-se atentar aos procedimentos adotados na construção e aos custos, como por exemplo: custos de manutenção, construção, reabilitação. Uma das medidas que se pode tomar nesse aspecto é o uso de materiais sustentáveis na Construção Civil, o que reduz bastante os custos e contribui com a conservação dos recursos naturais. Contudo, devem-se procurar materiais que são viáveis à construção a ser feita, para não causar prejuízos à construção.

## 6 SUSTENTABILIDADE E ECONOMIA

Os fatores econômicos devem ser levados em consideração durante a elaboração do projeto de Construção Civil, visando à sustentabilidade ambiental. Kibert (1994), diz que a Construção Sustentável tem como objetivo a criação e manutenção responsáveis de um ambiente construído saudável, baseado na utilização eficiente de recursos e em princípios ecológicos.

Economia e sustentabilidade caminham lado a lado no processo de desenvolvimento. Alguns fatores são apontados por Silva Mateus (2009), para evidenciar maneiras que contribuem para o desenvolvimento

sustentável na Construção Civil, enfatizando a relação economia e sustentabilidade. Economizar os recursos renováveis, utilizar materiais reutilizáveis ou descartáveis, visando sempre à economia e qualidade. O autor resume na Figura 1 as prioridades que são necessárias na construção de um projeto de construção sustentável.

Figura 1. Resumo das prioridades a se adotar no projeto de uma construção sustentável.



Fonte: Silva Mateus (2009).

Quanto às prioridades mostradas na Figura 1 em projetos de construções civis, todas elas se relacionam com a economia, podendo destacar, entre outras, a minimização da produção de resíduos sólidos, a economia de energia e água e a maximização da durabilidade podem contribuir para reduzir custos

Solano (2008) aponta que quando não é possível recusar um produto ou material, há a possibilidade de reduzir o consumo do mesmo. Reduzindo sua quantidade, reduz também o lixo gerado por ele, seja pelas embalagens ou pelo descarte em si. Na Construção Civil pode-se, por exemplo, reduzir a quebra de tijolos solicitando ao fornecedor de blocos cerâmicos o envio de blocos previamente cortados.

Economizar energia é importantíssimo para uma construção sustentável. De acordo com Rocheta e Farinha (2007), na Europa os edifícios constituem o espaço onde as pessoas permanecem cerca de 90% do seu tempo, pelo que uma inadequada gestão energética contribui para elevados gastos de energia em climatização. Compreende-se, assim, a importância da implementação de práticas de projeto e construtivas que reduzam os gastos energéticos e recorram a formas de energia renováveis.

Corrêa (2009) explicita que é interessante utilizar o clima de forma favorável à construção. Como uma mesma região pode possuir zonas climáticas distintas, estratégias diferenciadas devem ser utilizadas na implantação de edificações, para permitir o aproveitamento das potencialidades microclimática e subsequente bom desempenho energético, reduzindo-se o uso de aparelhos como ventiladores ou climatizadores de ar, gerando assim, maior economia.

A utilização dos sistemas naturais de controle térmico (insolação, ventilação) deve ser explorada ao máximo e os mecanismos artificiais devem ser eficientes (CIANCIARDI E BRUNA, 2004). Neste diapasão conclui-se que:

As águas pluviais podem ser utilizadas para regas, lavagens bem como para o abastecimento de autoclismos de sanitas. Não podem ser usadas para preparação de alimentos nem para duchas, pois existe o risco de presença de bactérias. Os sistemas de aproveitamento destas águas incorporam um tanque de armazenamento, um sistema de filtros e outro de distribuição com bomba e tubagens. Para um rentável aproveitamento

é necessário que o edifício disponha de uma área de cobertura significativa. (ROCHETA E FARINHA, 2007, p. 08).

O tempo de vida das construções está intimamente relacionado com a economia no âmbito da Construção Civil.

Para John et al. (2002), o planejamento da vida útil deve incluir as etapas da definição da vida útil de projeto do edifício, da previsão estimada da vida útil dos componentes do edifício, bem como do emprego da vida útil estimada como critério para seleção, ainda durante a fase de projeto, da alternativa que minimize o custo global. É por essa razão que John et al. (2002) advogam que a durabilidade, expressa pela distribuição de vida útil de um conjunto de componentes, desempenha uma função importante para a obtenção de uma construção sustentável.

A gestão de resíduos sólidos se enquadra nas atividades de saneamento básico, pois existe a interdependência entre este, a saúde e o meio ambiente. Portanto, as ações de gerenciamento de resíduos da Construção Civil devem ser interrelacionadas para contribuir com a melhoria da qualidade ambiental proporcionada à população (MARIANO, 2008).

Para que a construção seja sustentável e viável economicamente é preciso executar a obra procurando obedecer aos princípios de sustentabilidade, buscando sempre a preocupação socioambiental.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Embora a Construção Civil seja necessária para o desenvolvimento das cidades, ela pode provocar danos à natureza, se não houver relação de equilíbrio entre construção e meio ambiente. Tal equilíbrio pode ser obtido por meio de um planejamento que leve em consideração as diversas proposições inerentes aos princípios de sustentabilidade, e que resultem em construções sustentáveis. Um planejamento socioambiental satisfatório no ambiente urbano minimiza os impactos ambientais.

Com a evolução do conhecimento, evidenciam-se as construções sustentáveis que são importantes para os projetos de construções, pois, contribuem para maior preservação dos recursos naturais. Apesar do surgimento dessa ideia transformadora, há carência na expansão desse tipo de construção. Um maior incentivo nos cursos de graduação, juntamente com a ampliação do conhecimento acadêmico acerca do assunto, pode contribuir para a formação de um tecnólogo e/ou engenheiro mais consciente, no que se refere à preservação ambiental, pois esta reflete diretamente na sociedade. O ensino nos cursos voltados à Construção Civil voltado para minimização dos impactos ambientais pode trazer ideias ainda mais inovadoras acerca dessa temática.

A utilização de materiais sustentáveis nas construções e os princípios de sustentabilidade têm-se constituído como alternativas viáveis, mas é possível ampliar essas ações e colocá-las ainda mais em prática. Afinal, desequilíbrios ambientais podem ter consequências graves como falta de água, aumento do calor, maior poluição, dentre outras. Uma maior conscientização no ensino de técnicas sustentáveis para a construção civil, nessa perspectiva, pode contribuir para uma maior preocupação socioambiental, auxiliando o desenvolvimento sustentável.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Cianciardi, G.; Bruna, G. C. Procedimentos de sustentabilidade ecológicos na restauração dos edifícios citadinos.
- [2] Cadernos de Pós-Graduação em Arquitetura e Urbanismo, v. 4, n. 1, p. 113-127, 2004. Disponível em: <<http://coral.ufsm.br/lasac/patrimonio5.pdf>>. Acesso em: 10 fev. 2019.
- [3] Comissão Mundial Sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento. Nosso Futuro Comum. 2 ed. Rio de Janeiro: FGV, 1991.
- [4] Corrêa, L. R. Sustentabilidade na construção civil. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, UFMG, 2009. (Monografia de graduação). Disponível em: <<http://especializacaocivil.demc.ufmg.br/trabalhos/pg1/Sustentabilidade na Construção CivilL.pdf>>. Acesso em: 11 fev. 2019.
- [5] Couto, A. B.; Couto, J. P.; Teixeira, J. C. Desconstrução: uma ferramenta para a sustentabilidade da construção. Anais do VI Seminário Brasileiro da Gestão do Processo de Projecto na Construção de Edifícios - NUTAU, São Paulo, 2006. Disponível em: <<https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/6792/1/095NUTAU.pdf>>. Acesso em: 25 fev. 2019.

- [6] JOHN, Vanderley Moacyr et al. Durabilidade e Sustentabilidade: desafios para a construção civil brasileira. In: Workshop sobre durabilidade das construções. 2001.
- [7] Kibert, C. J. Establishing principles and a model for sustainable construction. Anais do XVI CIB TG 16, Sustainable Construction, Tampa, Florida, USA, 1994. Disponível em: <[https://www.irbnet.de/daten/iconda/CIB\\_DC24773.pdf](https://www.irbnet.de/daten/iconda/CIB_DC24773.pdf)>. Acesso em: 17 dez. 2018.
- [8] Mariano, L. S. Gerenciamento de resíduos da construção civil com reaproveitamento estrutural: estudo de caso de uma obra com 4.000m<sup>2</sup>. Curitiba: UFPR, 2008. (Dissertação de mestrado) Disponível em: <[http://www.ppgerha.ufpr.br/publicacoes/dissertacoes/files/147-Leila\\_Seleme\\_Mariano.pdf](http://www.ppgerha.ufpr.br/publicacoes/dissertacoes/files/147-Leila_Seleme_Mariano.pdf)>. Acesso em: 30 dez. 2018.
- [9] Mateus, R.; Bragança, L. Avaliação da sustentabilidade da construção: desenvolvimento de uma metodologia para a avaliação da sustentabilidade de soluções construtivas. Anais do I Congresso sobre Construção Sustentável, Leça da Palmeira, Portugal, 2004. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1822/7333>>. Acesso em: 22 dez. 2018.
- [10] Mendonça, P. Vantagens da utilização de materiais naturais ou pouco transformados. Livro de Atas do Seminário reVer, Porto, 2015. Disponível em: <<http://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/35978>>. Acesso em: 30 jan. 2019.
- [11] Pinheiro, M. D. Construção sustentável - mito ou realidade? Anais do VII Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente, Lisboa, 2003. Disponível em: <[https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/3779571242058/PaperAPEA\\_ConstrucaoSustentavel.pdf](https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/3779571242058/PaperAPEA_ConstrucaoSustentavel.pdf)>. Acesso em: 25 fev 2019.
- [12] Rocheta, V.; Farinha, F. Práticas de projecto e construtivas para a construção sustentável. Anais do III Congresso Nacional, Coimbra, Portugal, Universidade de Coimbra. Disponível em: <<https://core.ac.uk/download/pdf/61497704.pdf>>. Acesso em: 10 fev. 2019.
- [13] Silva Mateus, R. F. M. Avaliação da sustentabilidade da construção: propostas para o desenvolvimento de edifícios mais sustentáveis. Minho: Universidade do Minho, Escola de engenharia, 2009. (Tese de Doutorado). Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1822/9886>>. Acesso em: 15 nov. 2018.
- [14] Solano, R. B. P. A importância da arquitetura sustentável na redução do impacto ambiental. Anais do Espaço Sustentável: Inovações em Edifícios e Cidades - NUTAU 2008. Disponível em: <<http://www.usp.br/nutau/CD/28.pdf>>. Acesso em: 15 dez. 2018.
- [15] Torgal, F. P.; Jalali, S. A sustentabilidade dos materiais de construção. 2. ed. Minho: TecMinho, 2010. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1822/28852>>. Acesso em: 16 dez 2018.
- [16] UNEP. Programa de meio ambiente para as nações unidas. 2007. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/agencia/onumeioambiente/>>. Acesso em: 25 fev. 2019.
- [17] Wieczynski, V. J. Construções mais sustentáveis: alternativas para uma habitação de baixo custo econômico. 2015. Disponível em: <<http://www.uniedu.sed.sc.gov.br/wp-content/uploads/2015/02/Artigo-Vladimir-José-Wieczynski.pdf>>. Acesso em: 15 dez. 2018.



# Capítulo 24

## *Determinação da constante dielétrica de óleos vegetais através de medidas de capacitância*

*Gabriel Lima de Alencar*

*Gerson Anderson de Carvalho Lopes*

**Resumo:** Materiais dielétricos são importantes para aplicações tecnológicas como atuadores, geradores, estruturas inteligentes, componentes ópticos, dispositivos ultrassônicos, comunicações e micro-ondas, entre outras. Apesar de as propriedades dielétricas de alguns líquidos já haverem sido estudadas, a maior parte dos dados publicados referem-se a materiais sólidos. Nesta pesquisa visou-se coletar dados de constante dielétrica de óleos vegetais, calculada a partir de valores medidos de capacitância. Estes óleos sevem, por exemplo, de plataforma química para síntese de polímeros. Determinou-se a constante dielétrica para seis diferentes óleos, utilizando um capacitor de placas paralelas acoplado a um recipiente contendo o líquido. Utilizou-se óleos de uso comum e fácil aquisição no comércio local. Verificou-se maior constante dielétrica para óleo de dendê, canola e oliva, sendo os mais adequados para um possível uso em dispositivos de armazenamento de carga em líquido, enquanto que soja, girassol e milho apresentaram menor constante dielétrica.

**Palavras-chave:** óleos vegetais, constante dielétrica, capacitância

\*Este trabalho foi apresentado no 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, realizado de 04 a 08 de novembro de 2018, em Foz do Iguaçu - PR, Brasil

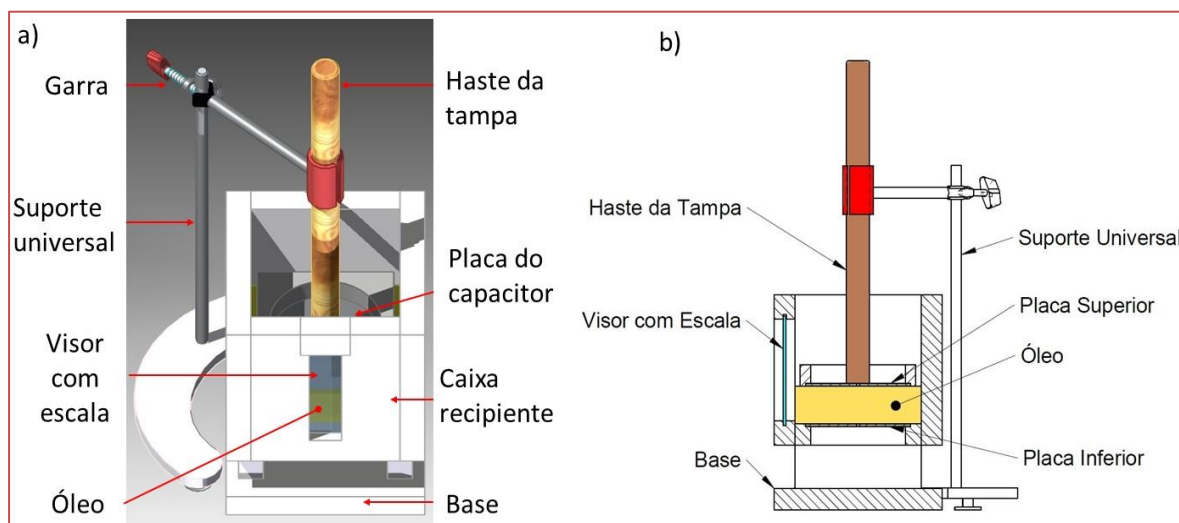
## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais dielétricos são importantes para diversas aplicações tecnológicas, com exemplos que abrangem desde atuadores, geradores e estruturas inteligentes(1) até componentes ópticos e dispositivos ultrassônicos(2) passando ainda por comunicações e micro-ondas(3). Para tanto, têm-se buscado caracterizar estes materiais através de suas constantes dielétricas, de modo a serem construídas tabelas diversas, que se encontram disponíveis na literatura. Apesar do fato de que as propriedades dielétricas de líquidos vêm sendo estudadas há bastante tempo(4, 5), ainda é notório que a maior parte dos dados publicados se referem a materiais sólidos, sendo escassa a quantidade de dados sobre materiais líquidos disponíveis em tabelas de constante dielétrica. Alguns estudos recentes utilizam espectroscopia dielétrica para medir a constante dielétrica de líquidos à temperatura ambiente(6). Alguns óleos sevem ainda como plataforma química para síntese de polímeros, sendo que nos mesmos já estão presentes certa polimerização parcial(7). Nesta pesquisa visou-se ampliar os dados sobre constante dielétrica de líquidos, especificamente de óleos vegetais através de medidas de capacitância. Neste sentido um aparato experimental foi construído e a confiabilidade do método também foi avaliada e assegurada.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

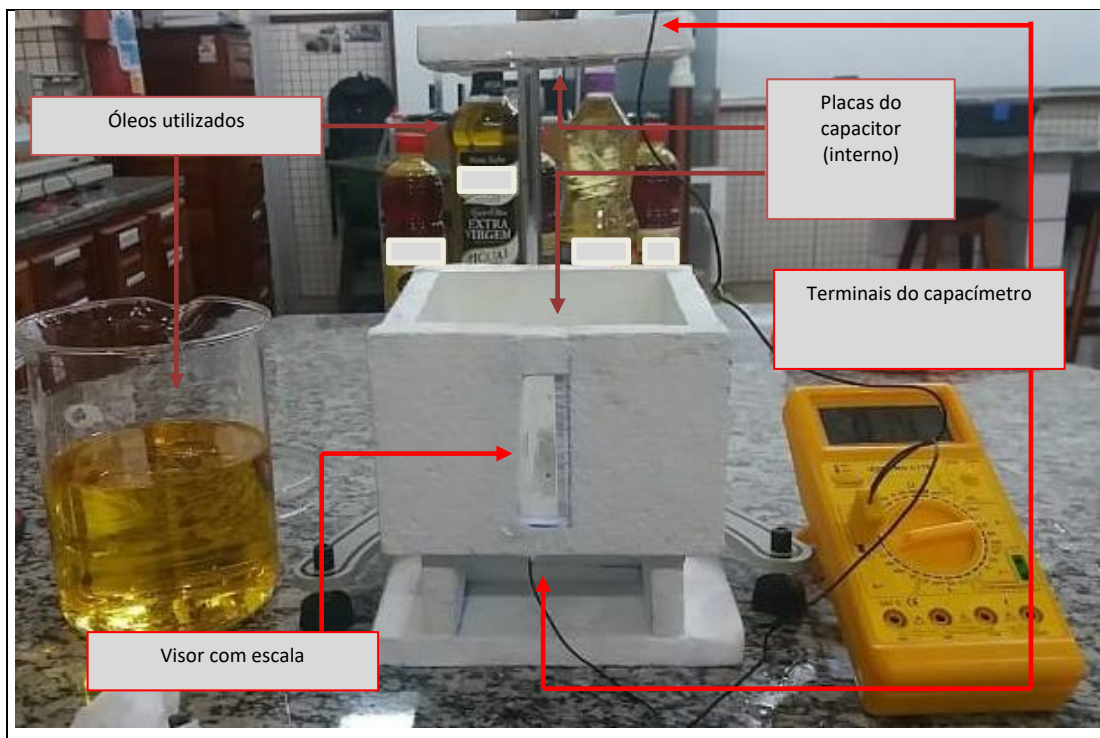
Determinou-se o valor da constante dielétrica para seis diferentes óleos, à temperatura ambiente, utilizando-se um sistema experimental composto por um capacitor de placas paralelas acoplado a um recipiente contendo o líquido a ser medido, de modo a garantir o contato entre as superfícies metálicas do capacitor com o óleo no interior do recipiente, conforme a Figura 1. Na Figura 1-a se pode observar um esquema tridimensional da montagem realizada para a execução das medições, e na parte 1-b uma vista em corte destacando os componentes da montagem. Construiu-se uma caixa de isopor vedada com base quadrada e 12 cm de lado. No interior da caixa, na superfície ao fundo, encontra-se uma das placas metálicas do capacitor, em formato circular e raio de 10 cm. A tampa da caixa foi confeccionada em isopor, com lado de 11 cm, e acoplada a ela encontra-se a segunda placa do capacitor idêntica à primeira. A haste-suporte da tampa foi confeccionada em madeira. As placas possuem terminais para se conectar às garras do multímetro ajustado na função capacitímetro. A parte superior da montagem é fixada por uma garra a um suporte universal, de modo que a distância de separação entre as placas é variável, sendo controlada pelo operador com o auxílio do visor frontal da caixa e da escala milimetrada presente no mesmo.

Figura 1: a) esquema em 3D do sistema experimental construído para medidas de capacitância e cálculo da constante dielétrica de líquidos; b) vista em corte do sistema com identificação dos componentes.



A Figura 2 mostra o sistema já em uso durante as medições. Fixando-se a altura da coluna de óleo, e ajustando a placa superior de modo a permitir o contato desta com a superfície do líquido, o fluido funciona como o dielétrico no interior de um capacitor. Realizou-se as medidas de capacitância para cada óleo, efetuando-se, entre as medidas com óleos diferentes, a limpeza do sistema.

Figura 2: Montagem do capacitor de placas paralelas acoplado ao recipiente para medição de constante dielétrica de líquidos.



Mediu-se, em triplicata, através de um multímetro digital (ICEL-Manaus MD-5770), a capacitância ( $C$ ) do conjunto, e a constante dielétrica ( $\kappa$ ) foi calculada através das equações (A) e (B) abaixo (7):

$$C = \epsilon A/d \quad (A)$$

$$\epsilon = \kappa \epsilon_0 \quad (B)$$

Em que  $A$  e  $d$  são as respectivas medidas de área e distância de separação das placas do capacitor. A área das placas possui valor constante e é mostrado na Tabela 1 abaixo, enquanto que a distância de separação entre as placas variou durante o experimento, conforme descrito posteriormente. As constantes  $\epsilon$  e  $\epsilon_0$  são as permissividades elétricas do óleo medido e do vácuo, respectivamente. Optou-se por utilizar óleos de uso comum na região e de fácil aquisição no comércio local.

Tabela 1: Grandezas físicas constantes durante o experimento.

Raio das placas do capacitor ( $r$ )	$1 \times 10^{-2} \text{ m}$
Área das placas do capacitor ( $A$ )	$7,85375 \times 10^{-4} \text{ m}^2$
Permissividade elétrica do vácuo ( $\epsilon_0$ )	$8,85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os óleos utilizados, bem como os respectivos valores de constante dielétrica e desvio padrão obtidos estão mostrados na Tabela 2 abaixo. A parte superior da tabela mostra os valores medidos de capacitância com 4 algarismos significativos. Os valores possuem erro de  $1 \times 10^{-3} \text{ nF}$ , que corresponde ao limite de precisão do instrumento. Todos os demais valores são apresentados com 5 algarismos significativos. Na parte central da tabela constam os valores de permissividade elétrica ( $\epsilon$ ) para cada um dos óleos analisados, calculados a partir dos valores medidos de capacitância ( $C$ ), utilizando-se a equação A, sendo o valor de área ( $A$ ) dado na Tabela 1. Por fim, na parte inferior da Tabela 2 constam os valores de constante dielétrica

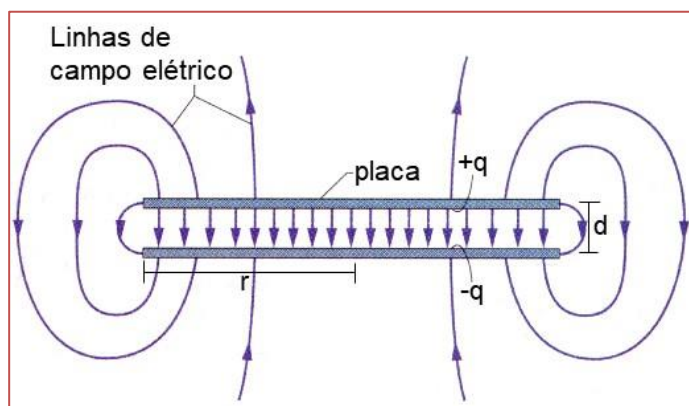
para os óleos medidos, calculados a partir dos valores de  $\epsilon$ , utilizando-se a equação B, e com  $\epsilon_0$  fornecido na Tabela 1. Por ser uma razão entre permissividades elétricas,  $\kappa$  é adimensional. Os valores médios e o desvio padrão para os valores de  $\kappa$  obtidos são fornecidos ao final da tabela. Todos os valores são apresentados no sistema internacional de unidades.

Tabela 2: Valores medidos e calculados das grandezas físicas envolvidas no experimento.

		Capacitância (nF)					
		soja	girassol	milho	canola	oliva	dendê
d (x10 <sup>-2</sup> m)	1	0,023	0,031	0,048	0,057	0,055	0,066
	2	0,015	0,023	0,038	0,043	0,041	0,045
	3	0,012	0,019	0,033	0,036	0,038	0,041
		Permissividade elétrica (x10 <sup>-11</sup> C <sup>2</sup> N <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )					
		soja	girassol	milho	canola	oliva	dendê
d (x10 <sup>-2</sup> m)	1	2,9285	3,9472	6,1117	7,2577	7,0030	8,4036
	2	3,8198	5,8571	9,6769	10,950	10,441	11,460
	3	4,5838	7,2577	12,605	13,751	14,515	15,661
		Constante dielétrica					
		soja	girassol	milho	canola	oliva	dendê
d (x10 <sup>-2</sup> m)	1	3,3075	4,4580	6,9026	8,1969	7,9093	9,4911
	2	4,3142	6,6150	10,929	12,367	11,792	12,942
	3	5,1770	8,1969	14,236	15,531	16,393	17,688
$\bar{\kappa}$		4,2662	6,4233	10,689	12,032	12,032	13,374
$\sigma$		0,9357	1,8768	3,6729	3,6785	4,2473	4,1154

Conforme evidenciado na tabela acima, as medidas foram tomadas em triplicata para cada amostra variando a distância de separação entre as placas do capacitor (d) sempre em 1 cm a cada medida. Esta variação foi utilizada devido ser a menor possível de ser executada com a escala utilizada no aparato experimental de modo a garantir um ajuste manual adequado. Não foram considerados valores resultantes de medidas com separação maiores que 3 cm devido ao aumento do erro proveniente do efeito de borda. Este efeito é melhor compreendido com o auxílio da Figura 3, da qual se pode inferir que, para pequenas separações entre as placas, a razão  $d/r$  é praticamente nula, de modo que o campo elétrico interno às placas do capacitor se aproxima do idealmente uniforme, concordando com o modelo utilizado na formulação da equação A(8). No entanto, quando a separação das placas é aumentada, um acréscimo no erro das medidas é esperado, que vez que com o aumento da razão  $d/r$  o campo elétrico no interior do capacitor se torna menos próximo do idealmente uniforme na região das bordas.

Figura 3: Ilustração das linhas de campo elétrico em torno das placas do capacitor.



Pela análise dos valores de  $\sigma$  associados a cada  $\kappa$  calculado, pode-se inferir que a construção do sistema experimental se mostrou satisfatória para medições da constante dielétrica de líquidos, pelo menos para pequenas separações entre as placas, uma vez que todos os  $\sigma$  se encontram no intervalo  $0\% < \sigma < 5\%$ , o que é bastante válido experimentalmente. Dentro dos limites deste experimento, portanto, o método se mostrou confiável e os resultados são aceitáveis e seguros.

Observou-se ainda uma ampla variação nos valores de  $\kappa$  considerando os diferentes tipos de óleos medidos, a saber: óleo de soja ( $\kappa = 4,266, \sigma = 0,94$ ), óleo de girassol ( $\kappa = 6,423, \sigma = 1,88$ ), óleo de milho ( $\kappa = 10,689, \sigma = 3,67$ ), óleo de canola ( $\kappa = 12,032, \sigma = 3,68$ ), óleo de oliva ( $\kappa = 12,032, \sigma = 4,25$ ) e óleo de dendê ( $\kappa = 13,374, \sigma = 4,12$ ). Estes valores são próximos de outros materiais apolares como ciclohexano ( $\kappa = 2,023$ )(9), benzeno ( $\kappa = 2,284$ )(9) e clorobenzeno ( $\kappa = 5,708$ )(9), o que indica provavelmente uma correlação entre a ligeiramente maior polaridade dos óleos analisados, em relação aos compostos reportados na literatura, e suas ligeiramente maiores constantes dielétricas. Entretanto, os valores das constantes dielétricas dos óleos são muito menores aos observados para líquidos polares como metanol ( $\kappa = 33,62$ )(9) e água ( $\kappa = 87,90$ , a  $0^\circ\text{C}$ )(10), reforçando a mesma interpretação.

A partir dos valores de constante dielétrica, e através de análise da utilização de líquidos dielétricos na literatura, pode-se sugerir algumas aplicações para os materiais analisados. Entretanto, uma confirmação da aplicação destes óleos em quaisquer aplicações industriais depende da avaliação de outras propriedades que possam afetar o sistema, como por exemplo o potencial de oxidação, relacionado à possível corrosão junto a componentes metálicos, ou o ponto de ebulição, que pode inviabilizar seu uso no caso de lubrificantes a altas temperaturas.

Dos óleos analisados, verifica-se que os que possuem maior constante dielétrica são: óleo de dendê, óleo de canola e óleo de oliva, sendo os mais adequados para um possível uso em dispositivos de armazenamento de carga em líquido ou ainda na diminuição da porosidade em materiais fibrosos ou floculados, por meio de adsorção(11).

Por sua vez, os óleos que apresentaram menor constante dielétrica foram óleo de soja, óleo de girassol e óleo de milho. Esses seriam possíveis candidatos ao uso como fluidos eletorreológicos (ERF), se combinados com partículas eletricamente polarizáveis(12), ou na substituição de óleos minerais em capacitores(13).

Por fim, sugere-se que o aparato experimental elaborado para este experimento também pode ser utilizado para realizar medidas de constante dielétrica de variados tipos de líquidos. Além disso, pode-se correlacionar a constante dielétrica com outras grandezas físicas como ponto de fusão, ponto de ebulição, viscosidade e índice de refração(10). Além disso, a quantidade de água adsorvida pode influenciar no valor da constante dielétrica(14). Como ponto de partida, é importante realizar medidas em óleos sintéticos dada sua importância industrial e relativamente fácil obtenção comercialmente. Estudos desse tipo têm sido realizados no exterior(10), mas carece-se de pesquisas similares no Brasil.

#### 4 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Foi possível medir, com aceitável precisão experimental ( $\sigma < 5\%$ ), os valores de constante dielétrica de seis diferentes óleos vegetais comerciais, comumente utilizados na região de Macapá-AP, calculados a partir de valores medidos de capacitância. Discutiu-se as possíveis aplicações para cada um dos óleos medidos baseados nos valores obtidos de constante dielétrica.

Como primeira perspectiva, pretende-se aprimorar o aparato experimental construído para essas medidas visando caracterizar outros líquidos dielétricos. Os óleos sintéticos, por exemplo, são bons candidatos às próximas medidas, dada a sua relativamente fácil obtenção e sua importância comercial e industrial.

Ainda enquanto perspectiva, pretende-se utilizar o aparato experimental construído para medidas de capacitância e constante dielétricas em líquidos como parte das aulas de Física Experimental III em cursos de engenharia, e avaliar seu potencial como recurso didático.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade do Estado do Amapá pelo apoio à realização e apresentação do trabalho.

#### REFERÊNCIAS

- [1] KORNBLUH, R. D.; PELRINE, R.; PEI, Q.; HEYDT, R.; STANFORD, S.; OH, S.; ECKERLE, J. Electroelastomers: applications of dielectric elastomer transducers for actuation, generation, and smart structures. In: Smart Structures Technologies. International Society for Optics and Photonics, p. 254-271, San Diego, CA, United States, 2002. Disponível em: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/4698/0000/Electroelastomers--applications-of-dielectric-elastomer-transducers-for-actuation-generation/10.1117/12.475072.short>. Acesso em: 15 de maio de 2018.
- [2] SPENCER, E. G.; LENZO, P. V.; BALLMAN, A. A. Dielectric materials for electrooptic, elasto optic, and ultrasonic device applications. Proceedings of the IEEE, v. 55, n. 12, p. 2074-2108, 1967.
- [3] CAVA, R. J. Dielectric materials for applications in microwave communications. Basis of a presentation given at Materials Discussion No. 3, 26–29 September, 2000, University of Cambridge, UK. Journal of Materials Chemistry, v. 11, n. 1, p. 54-62, 2001.
- [4] DEBYE, P. Dielectric Properties of Pure Liquids. Chemical Reviews, v. 19, n. 3, p. 171-182, 1936.
- [5] SCHOLTE, T. G. A contribution to the theory of the dielectric constant of polar liquids. Physica, v. 15, n. 5-6, p. 437-449, 1949.
- [6] WAKAI, C.; OLEINIKOVA, A.; OTT, M.; WEINGÄRTNER, H. How polar are ionic liquids? Determination of the static dielectric constant of an imidazolium-based ionic liquid by microwave dielectric spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry B, v. 109, n. 36, p. 17028-17030, 2005.
- [7] RONDA, J. C.; LLIGADAS, G.; GALIÀ, M.; CÁDIZ, V. Vegetable oils as platform chemicals for polymer synthesis. European Journal of Lipid Science and Technology, v. 113, n. 1, p. 46-58, 2011.
- [8] WALKER, J.; RESNICK, R.; HALLIDAY, D. Fundamentals of physics. New York: Wiley, 2008.
- [9] MARYOTT, A. A.; SMITH, E. R. Table of dielectric constants of pure liquids. National Bureau of Standards Gaithersburg MD, 1951.
- [10] CAREY, A. A. The dielectric constant of lubrication oils. COMPUTATIONAL SYSTEMS INC KNOXVILLE TN, 1998.
- [11] HARRELL, R. W. Coagula of colloidal fibrous boehmite and acrylamide polymers and processes for making same. U.S. Patent n. 3,117,944, 14 jan. 1964.
- [12] ZHAO, X.; WANG, B.; LI, J. Synthesis and electrorheological activity of a modified kaolinite/carboxymethyl starch hybrid nanocomposite. Journal of applied polymer science, v. 108, n. 5, p. 2833-2839, 2008.
- [13] OOMMEN, T. V. Vegetable oils for liquid-filled transformers. IEEE Electrical insulation magazine, v. 18, n. 1, p. 6-11, 2002.
- [14] BLODGETT, R. B. Influence of absorbed water and temperature on tan delta and dielectric constant of oil-impregnated paper insulation. Transactions of the American Institute of Electrical Engineers. Part III: Power Apparatus and Systems, v. 81, n. 3, p. 93-98, 1962.

# Capítulo 25

## *Ignition Delay of Reactivity Controlled Compression Ignition (RCCI) for the Mixture of Diesel Fuel and Ethanol in a Rapid Compression Machine*

*Juan Carlos Valdez Loaiza*

*Fernando Zegarra Sanchez*

*Oberdan Miguel Rodrigues de Souza*

*Sergio Leal Braga*

**Abstract:** The power generation, used to promote comfort, mobility and others continually grows. To solve this growing demand, efforts have been directed towards the development of new energy sources, preferably renewable, and better ways of energy conversion by increasing the processes efficiencies. A good example of this is the gradual shift from conventional and highly inefficient vehicles, being replaced by hybrids or purely electrics. But even with gradual migration for more efficient energy use, we will continue depending of traditional fuels therefore it is necessary to develop more efficient and less polluting ways to use these sources. Thus, this work aims to study alternative ways of converting energy contained in fuels used in internal combustion engines by use of combustion mode RCCI, two fluids with different cetane numbers are introduced into the combustion chamber at different times with the purpose of burning the fuel with lower cetane number. Therefore, for combustion mode RCCI, the SOI of fuel with lower enthalpy of vaporization and the start of combustion must be determined to determine the ignition delay. The results show the ignition delays for the different techniques of injection of fuels with compression ratios of 16:1 and 20:1.

## 1 INTRODUCTION

The environmental area began to be discussed in the international relations from the 1960s, specifically in 1968 with the Club of Rome, later in 1972, with the realization of the United Nations Conference on the Human Environment in Stockholm [1]. Due to the use of oil on a large scale in the last 70 years, projections show the depletion of international reserves which contributed to the high increase of the price [2]. The severe rise in crude oil prices since 1973 has placed increasingly sensitive loads on the trade balances of the non-oil-producing countries and has come to represent threat to the developing countries existence [3]. The fear that mineral oil energy in the future will be not available has increased the interest in the possibility of finding substitutes for petroleum products. One country which has the ideal climatic and geographical conditions for the substitution of mineral oil by biomass-based fuels is Brazil. With the knowledge of these possibilities, the Brazilian Government issued a decree in 1975 establishing the "National Alcohol Plan", which provide for a great increase in ethanol production. This nation-wide program financed by the government had as objective to phase out automobile fuels derived from fossil fuels, such as gasoline, in favor of ethanol produced from sugar cane [4].

Bioethanol is the best alternative fuel for the Otto engines while biodiesel is used for diesel engines. Nowadays, some studies have considered the utilization of alcohol in a diesel vehicle. The use of this fuel in a compression ignition (CI) engine is a challenge due to the lower cetane number, lubricity and viscosity, among other factors [5]. Attempts for using alcohol fuel in a compression ignition engine typically involve major modifications to the basic diesel engine such as the increase in the volume of fuel injected by changing the injection timing and the fuel injection pressure. Others modifications include the increase of the vehicle fuel tank and the addition of fuel additives for lubricity and ignition improvement [6]. The main environmental problem for the use of alcohol fuel in diesel engines is an increased level of unburned or partially burned fuel. The first attempts to use alcohol (ethanol or methanol) as a CI engine fuel did not lead to ignition. One of the most serious problems to be overcome is alcohol's poor ignitability under diesel engine conditions [7]. This is generally attributed to the high enthalpy of vaporization of alcohols and a higher auto ignition temperature when compared to diesel.

Another methodology for the use of ethanol in compression ignition engines is the dual fuel mode [8], where ethanol and diesel oil are mixed into the combustion chamber. The objective is replace the higher amount of Diesel oil by ethanol and this way, a small amount of Diesel oil will start the combustion.

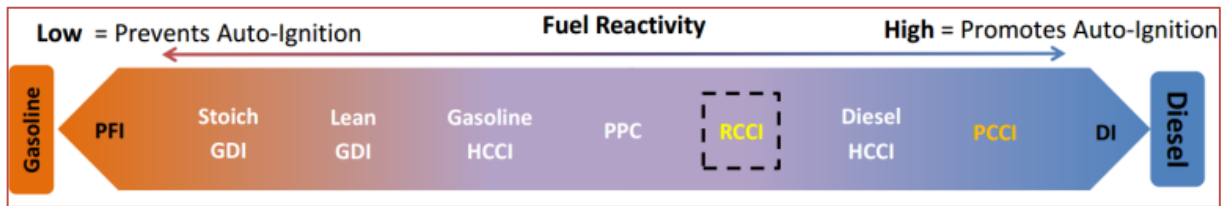
## 2 REACTIVITY CONTROLLED COMPRESSION IGNITION (RCCI) COMBUSTION

RCCI is a dual fuel engine combustion technology that was developed at the University of Wisconsin-Madison Engine Research Center laboratories. RCCI is a modification of Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) that provides more control over the combustion process and has the potential to lower fuel use and the emissions [9]. This is the combustion mode that closely resembles the conditions that are attempted to be achieved during the experiments conducted in this study. RCCI uses in-cylinder fuel blending with at least two fuels of different reactivity (different auto-ignition power or different cetane number) and multiple injections to control in-cylinder fuel reactivity to optimize combustion phasing, duration and magnitude. The process involves introduction of a low reactivity fuel into the cylinder to create a well-mixed charge of low reactivity fuel, air and recirculated exhaust gases. The high reactivity fuel is injected before the ignition of the premixed fuel occurs, using single or multiple injections directly into the combustion chamber. Examples of fuel pairings for RCCI are gasoline and diesel mixtures, ethanol and diesel and gasoline with small additions of a cetane-number booster (di-tert-butyl peroxide (DTBP) [10].

RCCI allows optimization of HCCI and Premixed Controlled Compression Ignition (PCCI) type combustion in diesel engines, reducing emissions and the need for after-treatment methods. The Fig. 1 shows the development of new injection strategies with simultaneous use of two fuels with different auto-ignition power.



Figure 1. Advanced combustion strategies converging on hardware and fuel [11].



By appropriately choosing the reactivities of the fuel charges, their relative amounts, timing and combustion can be tailored to achieve optimal power output (fuel efficiency) at controlled temperatures (controlling NOx) with controlled equivalence ratios (controlling soot). Key benefits of the RCCI strategy include [12]:

- Lower PM and NOx emissions
- Reduced heat transfer losses
- Increased combustion efficiency

### 3 ANALYSIS OF IGNITION DELAY

Ignition Delay or Delay Time is the time between the beginning of fuel injection into the combustion chamber and the beginning of combustion [13]. Therefore, the start of pilot diesel injection and the start of combustion must be known to determine the ignition delay of dual fuel operated engine [14]. The start of pilot diesel injection can be defined as the time when the injector needle is lifted off its seat by the needle-lift indicator. However, it is very difficult to define the start of pilot diesel combustion. Many defining methods were suggested to obtain the start of combustion for diesel engines. The methods to determine the ignition delay can be broadly classified into two categories: The direct (DM) and the indirect (IM) methods [15]. This period in the diesel engine exerts a great influence on both engine design and performance.

Functionally, the ID can be divided into two parts: the physical and chemical delay. The physical delay is the time between the beginning of injection and the attainment of chemical reaction conditions. During this period, the fuel is atomized, vaporized, mixed with air and brought to self-ignition temperature. Viscosity governs the physical delay of fuel combustion process. For low viscosity fuels, the physical delay tends to be small and vice versa. During the chemical delay, the reactions start slowly and then accelerate until inflammation or ignition conditions are reached. Generally, chemical delay is longer than the physical delay. However, it depends on the temperatures of the surroundings. Chemical reactions are faster at higher temperatures thus physical delay becomes longer than the chemical delay [16].

The direct method is based on the measurement of flame position versus time. This method consists in a huge modification of the combustion chamber once it's necessary to install a quartz window in order to visualize the flame. Besides the quartz window, a high speed camera is needed to capture the phenomenon of combustion. Another direct method is by means of flame ionization detector and the associated electronics. The indirect method is based on the pressure – time history of a working cycle. With a pressure sensor installed in the cylinder head is possible to capture accurately the variation of pressure with respect to time. However, P - T curves are not able to provide directly the combustion parameters. Some amount of personal judgment is required for the evaluation of ignition delay and combustion duration. This difficulty has made the method a little less accurate. Some researchers have suggested methods for evaluating the delay time by heat release from pressure-time data. Another suggestion is to use the  $\log P - \log v$  curve, which would enable the determination of an average value of the polytropic coefficient,  $k$ . The straight line portion of the compression process will start deviating from its path with the start of combustion. The first and second derivatives of pressure curve with respect to time ( $dp$  and  $d^2p$ ) also allows the evaluation of the ID within a good accuracy [15], these methods were used in this study to determine the ignition delay for the tests made.

#### 4 EXPERIMENTAL SETUP

The experimental setup used for this study is shown in Fig. 2. The Rapid Compression Machine (RCM) is installed at the Vehicular Engineering Laboratory (VEL) at PUC-Rio. This machine is able to quickly and easily operate at Otto and Diesel cycles.

RCM simulates a single compression and a partial expansion process, which allows more detailed studies of injection, mixing, vaporization, ignition, flame development and combustion. This includes optical diagnostics, piston displacement and combustion chamber pressure data collection. Table 1 summarizes RCM main specifications. The operation of RCM can be explained by three different systems with predetermined functions: pneumatic, hydraulic and fuel injection.

Figure 2. RCM installed on VEL at PUC – Rio.



These systems work basically for RCM drive train and test section. Pneumatic system provides pressure to drive the RCM and air for the combustion process. It is basically composed by a cylinder for compressed air storage, compressor, piston, pressure sensors, lines and valves. Hydraulic system works on main RCM functions, generating the test shot that will perform the compression and partial expansion strokes. Furthermore, this system ensures the seal between the drive train and test section, keeping those parts coupled. It basically contains an oil reservoir, oil piston and pump, lines, valves and pressure sensors.

Table 1. Important specifications of the RCM.

Piston diameter (mm)	84
Piston stroke (mm)	120 - 249
Compression ratio (-)	5 - 25
Simulation of rotations (rpm)	1500 - 3500
Direct injection System	Diesel and Otto
Max. shot performance	30 single shots/h
Max. combustion pressure (bar)	200
Driving pressure (bar)	0-50
Cylinder / piston head max. temperature (°C)	120

For the tests of dual fuel injection, a pressure sensor and two injectors were installed in the RCM head as shown in Fig. 3 and 4. Fig. 3 shows the piston position near the TDC and in the BDC respectively. Can observe the position of the injectors, the diesel injector is installed in the center of the head, the ethanol injector is installed the 17 mm to the right of diesel injector with a tilt angle of 7 degrees to the vertical and the pressure sensor is installed the 20 mm to the left of diesel injector.

The injection system of diesel is made by using a common rail system that provides maximum injection pressure of 1800 bar. The injection system of ethanol is done by using an injector of Spark-ignition engine (engine EP 6), that supports injection pressures of up to 100 bar. The feed system for the common rail of ethanol was done by pressurizing the ethanol in a reservoir of 1.5 l.

Figure 3. Geometric data of dual fuel configuration in RCM

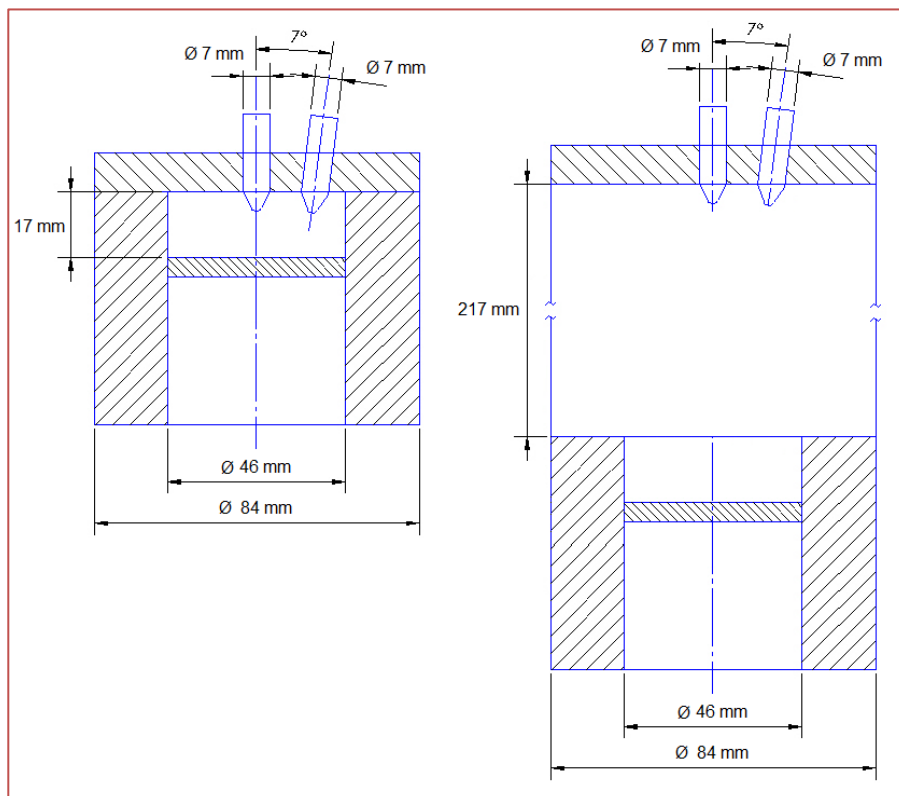
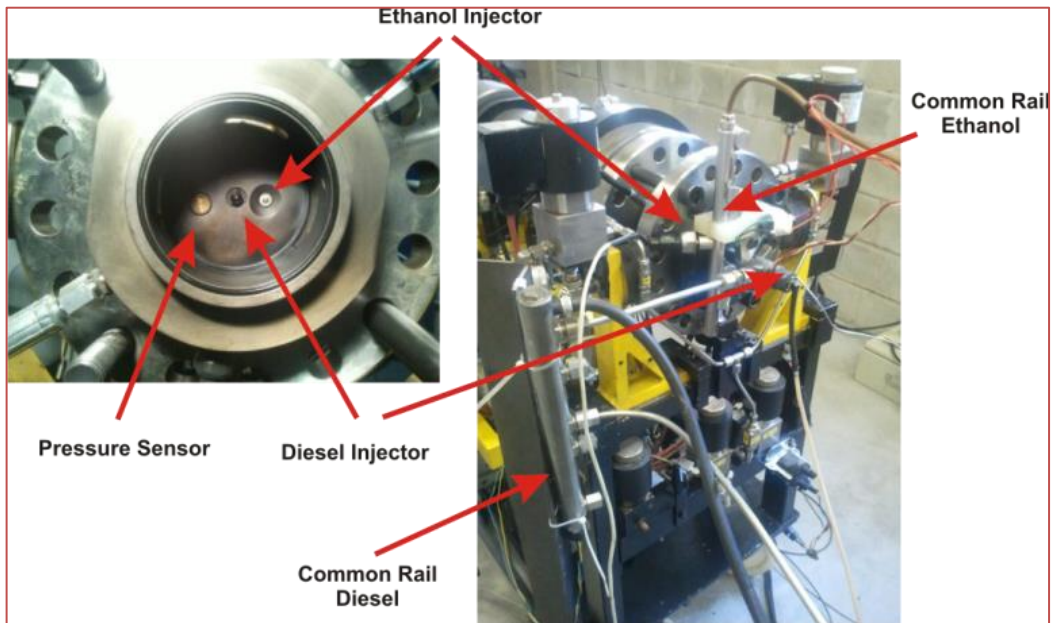


Figure 4. Adaptation system of dual fuel injection in MCR.



## 5 TEST METHODOLOGY

The RCM was equipped with high pressure common-rail diesel injection system and ethanol common rail injection system. The air was introduced in the combustion chamber before to compression and the Hydrous Ethanol H100 and Diesel S10 fuels were injected.

The injection time and pressure of the Diesel S10 and H100 were readjusted in order to provide the same amount of chemical energy injected in a diesel combustion process. The characteristics of the engine used as reference are shown in Table 2.

Table 2. Reference Diesel engine characteristics.

Bore	85 mm
Race	88 mm
Connecting rod length	145 mm
Misalignment	0,4 mm
Displacement	1997 cm <sup>3</sup>
Number of cylinders / Architecture	4 cylinders in line
Number of valves / cylinder	4 valves
Nominal compression ratio	16
Maximum power	120 kW CEE (163 ch CEE)
Maximum torque	340 Nm
Idle cold	800 tr/mn (± 20 tr/min) à 20°C
Idle hot	750 tr/mn (± 10 tr/min) à 80°C
Plan maximum torque	2000 tr/mn
Maximum power speed	3750 tr/mn
Torque value to the Max	301 Nm
Max rpm power (power flow)	5000 tr/mn

The lower heating value (LHV) for the Diesel S10 is approximately 44.5 MJ/kg [17] and for the Hydrous Ethanol H100 is 24.9 MJ/kg [18]. Electrical heaters were adapted in both the upper part of the cylinder liner and in the piston head in order to achieve the proper thermal conditions of the combustion chamber during the experiments. The operation conditions for the tests are showed in the Tables 8, 9, 10 and 11 that are in the Appendix. On the tests made with ethanol H100, the percentage load used is equivalent to the percentage load of Diesel S10 substituted.

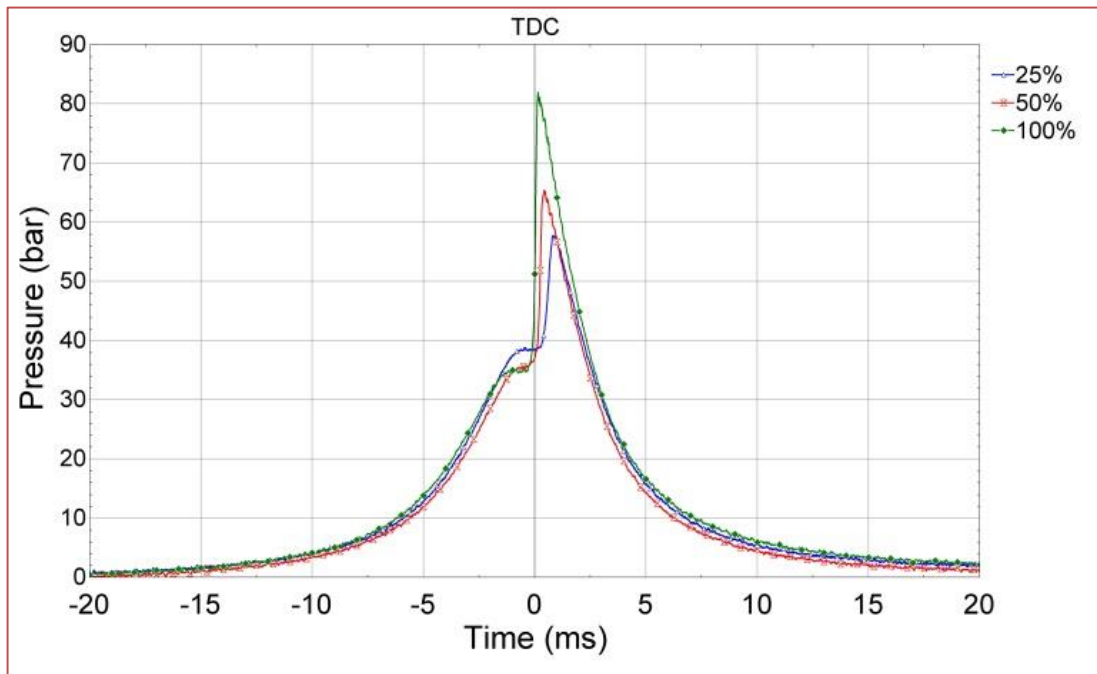
## 6 RESULTS

The tests were conducted using Diesel S10 and Ethanol H100. The tests performed with Diesel S10 at the original injection timing condition, start of injection and pressure in the common rail, served as a reference for the tests with H100. The corresponding results of the tests are presented for compression ratios of 16:1 and 20:1.

### 6.1 TESTS WITH DIESEL S10

The tests with Diesel S10 were made changing the compression ratio and quantity of fuel injected. For the tests with CR = 16:1 the SOI was 209 mm and for the tests with CR = 20:1 the SOI was 212.6 mm. Figure 5 shows the pressure behavior in the tests made using Diesel S10 and CR = 16:1. The pressure peak for the test with 25%, 50% and 100% load occurs about 0.83 ms, 0.47 ms and 0.15 ms after TDC respectively. For the tests with CR = 16:1 and CR= 20:1, when changing CR at MCR final displacement of the piston changes, therefore, also changes the injection point to maintain the same SOI of the reference engine described in Table 2.

Figure 5. Cylinder pressure for the test with Diesel S10, CR = 16:1, SOI = 209 mm (1.67 ms before TDC) and 1500 rpm.

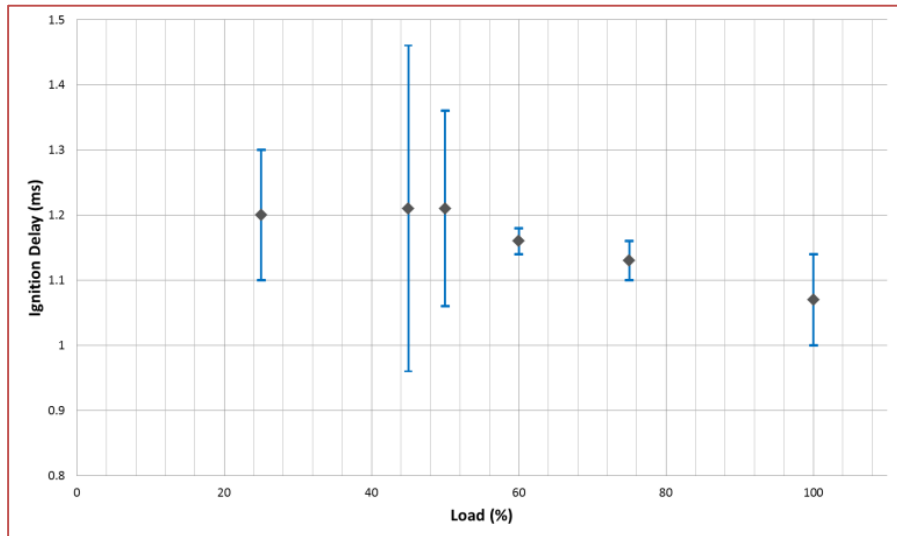


It is important to note that the temperatures at which the RCM worked during the tests (average 55 °C, both the head and in the cylinder wall, product heating using electric heaters) will certainly influence the behavior of pressure inside the MCR. It is worth mentioning that these temperatures are low compared to those expected in engines, but here limited by the potential of low electrical resistance.

Table 3. ID using the indirect method for tests D-CR16.

Test	Load (%)	Ignition Delay			
		dp		d <sup>2</sup> p	
		$\bar{X}$ (ms)	MD (ms)	$\bar{X}$ (ms)	MD (ms)
D-CR16-1	25	1.20	0.10	0.86	0.11
D-CR16-2	45	1.21	0.25	0.83	0.33
D-CR16-3	50	1.21	0.15	0.61	0.09
D-CR16-4	60	1.16	0.02	0.57	0.03
D-CR16-5	75	1.13	0.03	0.48	0.11
D-CR16-6	100	1.07	0.07	0.81	0.12

Figure 6. ID using the indirect method (dp) for tests D-CR16.



The Fig. 6 shows the behavior of the ignition delay determined by the method of the first derivative of the pressure. The maximum value of ID for the tests is 1.21 ms and the minimum value is 1.07 ms.

Figure 7. Cylinder pressure for the test with Diesel S10, CR = 20:1, SOI = 212.6 mm (1.43 ms before TDC) and 1750 rpm.

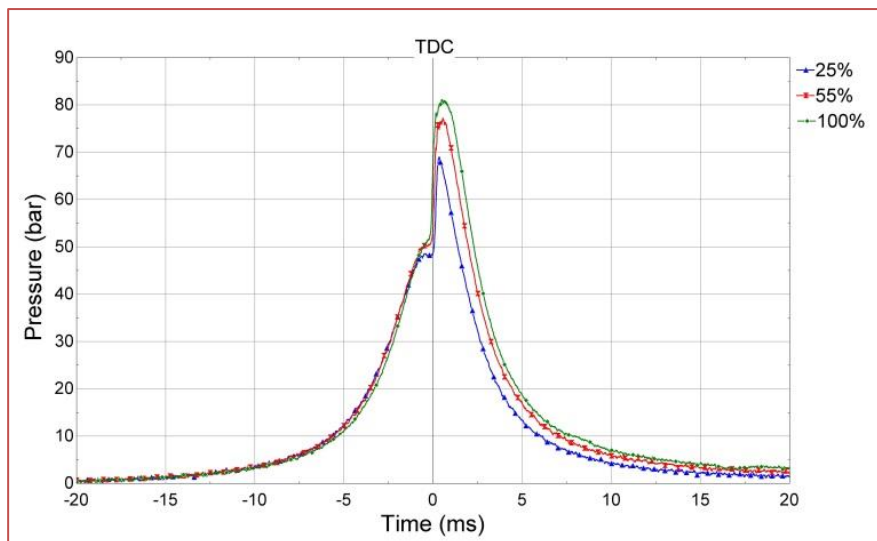


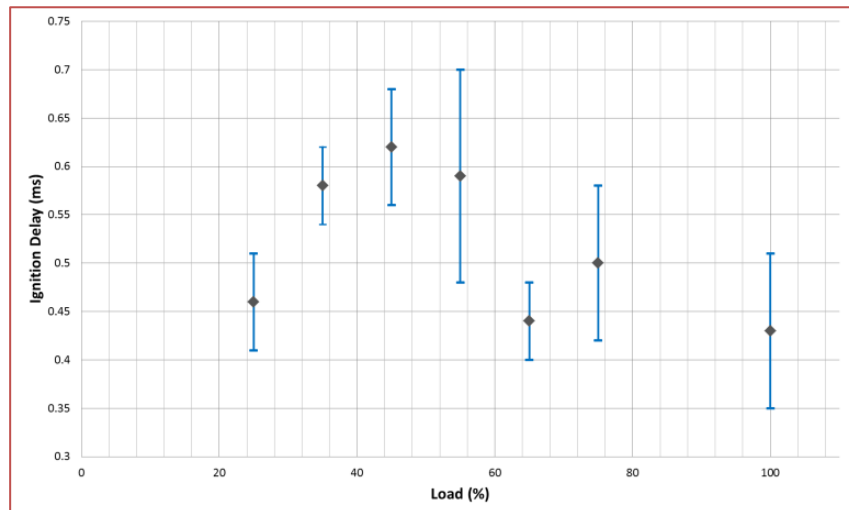
Figure 7 shows the pressure behavior in the tests made using Diesel S10 and CR = 20:1. The pressure peak for the test with 25%, 55% and 100% load occurs about 0.34 ms, 0.55 ms and 0.49 ms after TDC respectively.

Table 4. ID using the indirect method for tests D-CR20.

Test	Load (%)	Ignition Delay			
		dp		d <sup>2</sup> p	
		$\bar{X}$ (ms)	MD (ms)	$\bar{X}$ (ms)	MD (ms)
D-CR20-1	25	0.46	0.05	0.28	0.09
D-CR20-2	35	0.58	0.04	0.38	0.12
D-CR20-3	45	0.62	0.06	0.46	0.06
D-CR20-4	55	0.59	0.11	0.32	0.14
D-CR20-5	65	0.44	0.04	0.23	0.06
D-CR20-5	75	0.50	0.08	0.34	0.09
D-CR20-7	100	0.43	0.08	0.26	0.09

Similarly as in Figure 5 (CR = 16: 1), the maximum pressure reached 100% for a charge did not exceed 85 bar pressure. While the pressure levels were longer time compared to the same graph for CR = 16: 1, even if a greater charge injecting fuel and therefore providing more chemical energy.

Figure 8. ID using the indirect method (dp) for tests D-CR20.



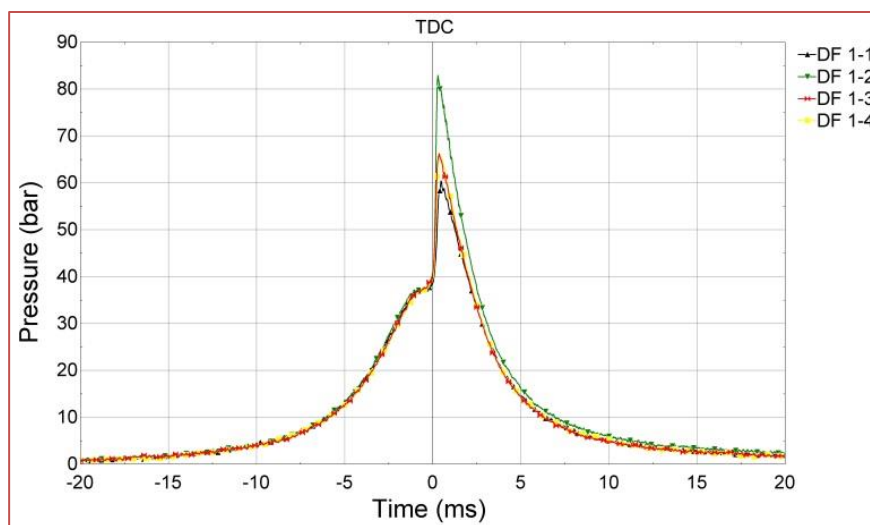
The Fig. 8 shows the behavior of the ignition delay determined by the method of the first derivative of the pressure. The maximum value of ID for the tests is 0.62 ms and the minimum value is 0.43 ms.

By comparing the Tables 3 and 4, it is easy to notice the decrease of the ignition delay, due to the increasing of the compression ratio. When it is 16: 1, the ignition delay is 1.16 ms, and when it is raised to 20: 1, the ignition delay is reduced to approximately 0.5 ms.

### 6.2 TESTS WITH DIESEL S10 AND HYDRATED ETHANOL H100, 75% LOAD AND CR = 16:1 (DF1)

The tests with Diesel S10 and H100 were made changing the substitution rate and quantity of fuel injected. Figure 9 shows the pressure behavior in the tests (DF1).

Figure 9. Cylinder pressure for the test with Diesel S10 and H100, CR = 16:1, 75% load and 1500 rpm.



The pressure peak for the test 1, 2, 3 and 4 occurs about 0.48 ms, 0.29 ms, 0.19 ms and 0.24 ms after TDC respectively.

DF1 test consisted of 25% of chemical energy supplied by ethanol and 45% of chemical energy provided by the diesel totaling a 75% load. Picture 8 shows the behavior of the pressure curves of two strategies Dual Fuel (DF1-3 and DF1-4) compared with the curves for pressure loads only 25% diesel fuel (DF1-2) and 60% (DF1- 1) the maximum load. It is noticed that in Dual Fuel strategies pressure basically corresponds to the diesel oil charge DF1-1 (25%) and is far from reaching the same pressure levels compared to diesel oil charge equivalent to the same injected chemical energy DF1-2 (60%). Another point to note is the delay of the start of combustion in Dual Fuel strategy with pilot injection of ethanol.

Table 5. ID using the indirect method for tests DF1.

Test	Number	Ignition Delay			
		dp		d <sup>2</sup> p	
		$\bar{X}$ (ms)	MD (ms)	$\bar{X}$ (ms)	MD (ms)
DF1	1	1,21	0,25	0,83	0,33
	2	1,13	0,03	0,48	0,11
	3	1,23	0,10	0,70	0,19
	4	1,16	0,19	0,67	0,09

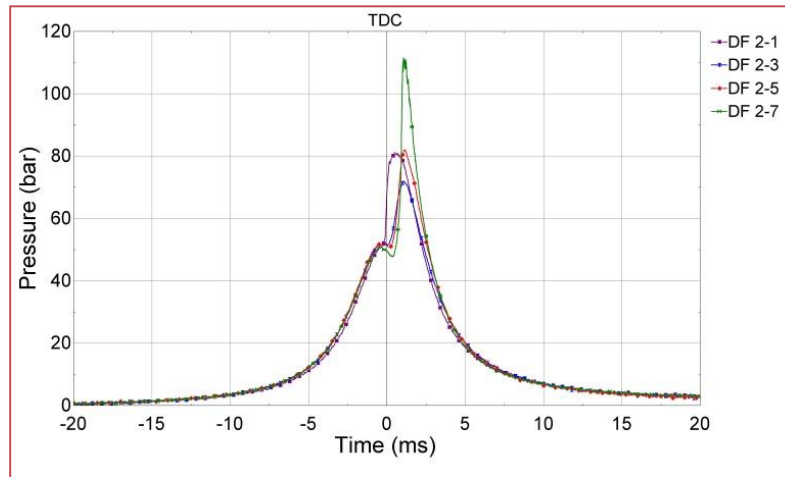
The Table 5 shows the behavior of ignition delay of combustion processes with energetic load of 75%. Similarly to the previous case, the ethanol injection on the BDC decreases the ignition delay with respect to ethanol injection in the middle of the stroke.

In Table 5 it is observed the influence of ethanol on the ignition delay. In Dual Fuel process, the injection of ethanol on the BDC slows the onset of combustion in 0.03 ms. approximately with respect to the diesel combustion. The start of combustion is delayed approximately in 0.1 ms. with respect to diesel combustion when the ethanol is injected in half the piston stroke.



**6.3 TESTS WITH DIESEL S10 AND HYDRATED ETHANOL H100, 100% LOAD AND CR = 20:1 (DF2)**

Figure 10. Cylinder pressure for the test with Diesel S10 and H100, CR = 20:1, 100% load and 1750 rpm.



The tests with Diesel S10 and H100 were made changing the substitution rate, compression ratio and quantity of fuel injected. In Figure 10 shows the some pressure behavior in the tests 1, 3, 5 and 7 of DF3. The pressure peak for the test 1, 3, 5 and 7 occurs about 0.49 ms, 1.1 ms, 1.12 ms and 1.11 ms after TDC respectively.

The curves variation corresponds to decreased chemical energy supplied by ethanol and increased chemical energy provided by the diesel oil. The premixed ethanol injection has a great influence on the delay time of combustion pressures. As the replacement ratio increased, higher pressures and delay times were perceived to 70% substitution ratios of 85% however the pressure increases anomalous happened for substitution ratio of 50%.

Table 6. ID using the indirect method for tests DF2.

Test	Number	Ignition Delay			
		dp		d <sup>2</sup> p	
		$\bar{X}$ (ms)	MD (ms)	$\bar{X}$ (ms)	MD (ms)
DF2	1	0,43	0,08	0,26	0,09
	2	0,94	0,01	0,43	0,13
	3	0,89	0,07	0,48	0,05
	4	0,93	0,05	0,52	0,03
	5	1,19	0,10	0,54	0,05
	6	1,22	0,11	0,58	0,13
	7	1,29	0,19	0,81	0,21

The Table 6 shows ignition delay behavior of combustion processes with energetic load of 100% for CR = 20:1. The H100 is injected into the BDC and the rate of substitution ranges from 50 to 90%. The maximum value of delay time occurs when the rate of substitution is 50%. It is observed in Table 6 the diesel replacement rate influence on the delay combustion, the dual fuel process has a greater delay with respect to the diesel combustion, but it is also observed that the higher is the rate replacing of diesel lower is the ignition delay.

**6.4 TESTS WITH SINGLE INJECTION OF DIESEL S10 AND TWO INJECTIONS OF HYDRATED ETHANOL H100, 100% LOAD AND CR = 20:1 (DF3)**

The tests with Diesel S10 and H100 were made changing the substitution rate, SOI of H100 and quantity of fuel injected. Figure 11 shows the some pressure behavior in the tests 1, 5, 10 and 15 of DF3. The pressure peak for the test 1, 5, 10 and 15 occurs about 0.49 ms, 0.82 ms, 1.1 ms and 0.52 ms after TDC respectively.

Figure 11 shows the pressure curves for substitution ratios exceeding 70%, where it is possible to realize higher values (below 10%) of maximum pressures for all dual fuel strategies, compared to the combustion of pure diesel oil.

A larger ignition delay is noticed in the dual fuel strategy with two injections (ethanol - diesel) when compared to three injections (ethanol - diesel - ethanol), where this delay is less pronounced. This is justified by the greater presence of premixed ethanol in the first case. The simultaneous injection of ethanol with diesel oil, which until now did not appear to show greater benefits and may help to reduce the ignition delay, keeping the diesel fuel injection always at the same point. This indicates that it is possible to optimize the instant of injection 3, depending on the amounts of energy contained in each one.

The Table 7 shows the ignition delay behavior of combustion processes with energetic load of 100% for CR = 20:1, with two ethanol injections. On the tests, H100 is injected into the BDC and on the same point that Diesel S10. Making two injections of ethanol, the ignition delay on the combustion process decreases with respect to the combustion process with a single injection of ethanol. In the combustion process with two ethanol injections, the ID increases, when higher percentage of ethanol is injected into the BDC.

Figure 11. Cylinder pressure for the test with one injection of Diesel S10 and two injections of H100, CR = 20:1, 100% load and 1750 rpm.

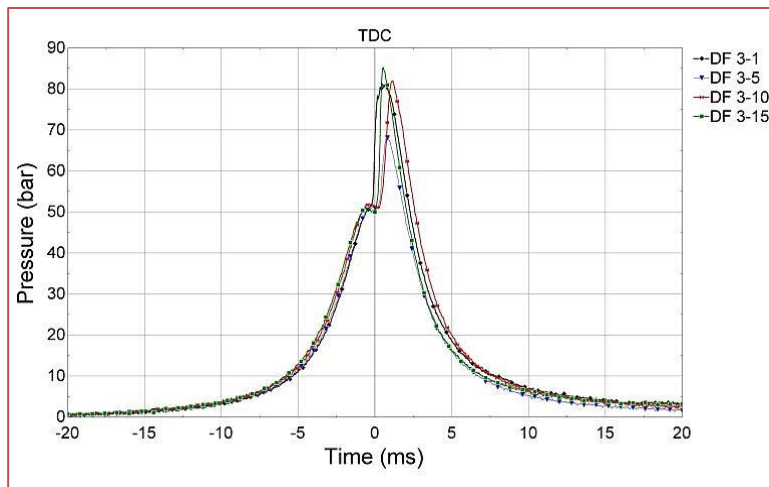


Table 7. ID using the indirect method for tests DF3.

Test	Number	Ignition Delay			
		dp		d <sup>2</sup> p	
		$\bar{X}$ (ms)	MD (ms)	$\bar{X}$ (ms)	MD (ms)
DF3	1	0.43	0.08	0.26	0.09
	2	0.94	0.01	0.43	0.13
	3	0.87	0.11	0.35	0.17
	4	0.89	0.07	0.48	0.05
	5	0.74	0.09	0.41	0.05
	6	0.67	0.05	0.32	0.05
	7	0.93	0.05	0.52	0.03
	8	0.82	0.25	0.37	0.05
	9	0.75	0.06	0.40	0.09
	10	1.19	0.10	0.54	0.05
	11	0.84	0.04	0.52	0.06
	12	0.83	0.06	0.50	0.07
	13	1.22	0.11	0.58	0.13
	14	0.84	0.07	0.52	0.07
	15	0.80	0.06	0.48	0.07

## 7 CONCLUSIONS

The delay time decreases as the compression ratio increases during the compression ignition combustion process. It was observed that, if the diesel compression ratio changes from 16:1 to 20:1, the delay time of combustion decreases by about 55%. For the dual fuel tests with a single injection of ethanol and CR = 16:1, the delay time of combustion increases by about 10% when the energy load increases from 60% to 75%. The ignition delay of the compression ignition process increases with the increase in ethanol mass fraction, compared with the combustion of Diesel oil.

The injection process with two injectors installed on the chamber combustion enables explores multiples possible modes of combustion. This allows injecting ethanol in the compression process before Diesel-SOI, during the Diesel injection and after Diesel-SOI.

For the substitution of diesel by ethanol on combustion processes for compression ignition, it is recommended the increase of the compression ratio and the addition of an additive to the ethanol. The additive must be a lubricity enhancer and corrosion inhibitor.

When the compression ratio increases, the combustion of ethanol H100 with Diesel S10 causes high pressure peaks. It can be observed a maximum peak of about 111 bar during the test DF3-7 (CR = 20:1). Therefore, the manufacturer must choose the option that has the best cost-benefit for the engine adaptation.

These results cannot be transferred directly to a motor, because the combustion process in the RCM is not a cyclical process, and has temperature limitations. For these reasons, do not truly represent the equivalent processes in engines. The results, however, indicate the paths to be followed in RCCI tests on engines. It is strongly suggested to work with higher compression ratios than the usual in CI engines. Early injections should be performed during the air intake process or, maximum, at the BDC. A second or even a third injection of ethanol can be done before and / or after the diesel SOI. When injected in large quantities the ethanol may impair the kinetics of combustion due to its high latent heat of vaporization.

## REFERENCES

- [1] Ometto, A., "Life Cycle Assessment of Hydrated Ethylic Alcohol Fuel by EDIP, Exergy and Emergy Methods," Ph.D thesis - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, SP – Brazil, 2005, 209p.
- [2] Goldenstein, M. and Azevedo, R., "Combustíveis Alternativos e Inovações no Setor Automotivo: Será o Fim da "Era do Petróleo"?", BNDES Setorial, vol. 23, pag. 235 – 266, Rio de Janeiro – Brazil, 2006.
- [3] Schaefer, A. and Hardenberg, H., "Ignition Improvers for Ethanol Fuels," SAE Technical Paper 810249, 1981, doi:10.4271/810249.
- [4] Dickerson, M., "Brazil's ethanol effort helping lead to oil self-sufficiency," The Seattle Times, June 17, 2005.
- [5] Sánchez, F., Braga, C., Braga, L., Braga, S. et al., "Ethanol-Powered Combustion Experimental Study in a Rapid Compression Machine," SAE Technical Paper 2013-36-0313, 2013, doi:10.4271/2013-36-0313.
- [6] Yilmaz, N., Donaldson, A., and Johns, A., "Some Perspectives on Alcohol Utilization in a Compression Ignition Engine," SAE Technical Paper 2005-01-3135, 2005, doi:10.4271/2005-01-3135.
- [7] Simonsen, H. and Chomiak, J., "Testing and Evaluation of Ignition Improvers for Ethanol in a DI Diesel Engine," SAE Technical Paper 952512, 1995, doi:10.4271/952512.
- [8] Valdez, J., "Reactivity Controlled Compression Ignition of Diesel Fuel and Ethanol in Rapid Compression Machine," Ph.D thesis – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, RJ – Brazil, 2005, 123p.
- [9] Kokjohn, S., Hanson, R., Splitter, D., Kaddatz, J. et al., "Fuel Reactivity Controlled Compression Ignition (RCCI) Combustion in Light- and Heavy-Duty Engines," SAE Int. J. Engines 4(1):360-374, 2011, doi:10.4271/2011-01-0357.
- [10] Splitter, D., Reitz, R., and Hanson, R., "High Efficiency, Low Emissions RCCI Combustion by Use of a Fuel Additive," SAE Int. J. Fuels Lubr. 3(2):742-756, 2010, doi:10.4271/2010-01-2167.
- [11] Curran, S., Hanson, R., Barone, T., Storey, J. et al., "Performance of Advanced Combustion Modes with Alternative Fuels: Reactivity Controlled Compression Ignition Case Study," Energy & Transportation Science Division Oak Ridge National Laboratory, CBES Forum, January 19, 2012.
- [12] Jayaraman, S. "Performance optimization of a Diesel Engine for Dual –Fuel Combustion," M.Sc. thesis – The Graduate School College of Engineering, The Pennsylvania State University, PA - USA, 2012, 136p.
- [13] Heywood, J., "Internal Combustion Engine Fundamentals," Mc Graw-Hill Book Company, 1st Edition, (1988).

- [14] Zou H., Wang, L., Liu, S., Li, Y., "Ignition Delay of Dual Fuel Engine Operating with Methanol Ignited by Pilot Diesel," *Front. Energy* 2(3): 285-290, 2008, doi:10.1007/s11708-008-0060z.
- [15] Reddy, P., Krishna, D., Mallan, K. and Ganesan, V., "Evaluation of Combustion Parameters in Direct Injection Diesel Engines - An Easy and Reliable Method," SAE Technical Paper 930605, (1993), doi:10.4271/930605.
- [16] Shahabuddin, M., et al., "Ignition delay, combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with biodiesel," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 21, pag. 623 – 632, 2013.
- [17] Da Silva E. and Tôrres R. "Thermophysical Properties Of Diesel/Biodiesel Blends," 22nd International Congress of Mechanical Engineering (COBEM 2013), São Paulo – Brasil, pag. 6577 – 6584, 2013.
- [18] Villela, A. and Machado, G., "Multifuel Engine Performance, Emissions and Combustion Using Anhydrous and Hydrous Ethanol," SAE Technical Paper 2012-36-0475, 2012, doi:10.4271/2012-36-0475.

### **ACKNOWLEDGMENTS**

We would like to thank the engineer team of Vehicle Engineering Laboratory (VEL – PUC-Rio)

**APPENDIX**

In the following Tables show the conditions of all tests, where is important to point out that the SOI used are: in the BDC, in the middle of the compression stroke (90° before TDC) and 15° before TDC.

Table 8. Input operations conditions for the test of Diesel S10 (D-CR16 and D-CR20) in the RCM

Compression ratio (-)	16:1/ 20:1
Engine speed (rpm)	1500 / 1750
Maximum piston displacement (mm)	217
Driving pressure (bar)	21.8 / 23.3
Cyl. wall/piston head temperatures (°C)	55
Air combustion pressure (mbar)	1100
Fuel	Diesel S10
LHV (MJ/kg)	45
SOI (mm)	209 / 212.6
Injection pressure of Diesel S10 (bar)	1070
Load for CR = 16:1 (%)	100, 75, 60, 50, 45 and 25
Load for CR = 20:1 (%)	100, 75, 65, 55, 45, 35 and 25
Injection time (ms) for CR = 16:1	0.917, 0.716, 0.596, 0.516, 0.476 and 0.315
Injection time (ms) for CR = 20:1	1.318, 1.017, 0.897, 0.776, 0.656, 0.536 and 0.416

Table 9. Input operations conditions for test dual fuel (DF1) with 75% of charge and CR = 16:1 in the RCM.

Compression ratio (-)	16:1
Engine speed (rpm)	1500
Maximum piston displacement (mm)	217
Driving pressure (bar)	21.8
Cyl. wall/piston head temperatures (°C)	55
Air combustion pressure (mbar)	1100
Fuel	Diesel S10 / Ethanol H100
LHV (MJ/kg)	45 / 24.9
Load (%) and SOI (mm) for test 1	45 / 0 and 209 / 0
Load (%) and SOI (mm) for test 2	75 / 0 and 209 / 0
Load (%) and SOI (mm) for test 3	45 / 30 and 209 / 108.7
Load (%) and SOI (mm) for test 4	45 / 30 and 209 / 0
Injection pressure of fuel (bar)	1070 / 100
Injection time for test 1 (ms)	0.476 / 0
Injection time for test 2 (ms)	0.716 / 0
Injection time for test 3 (ms)	0.476 / 3.087
Injection time for test 4 (ms)	0.476 / 3.087

Table 10. Input operations conditions for test dual fuel (DF2) with 100% of charge and CR = 20:1 in the RCM.

Compression ratio (-)	20:1
Engine speed (rpm)	1750
Maximum piston displacement (mm)	217
Driving pressure (bar)	23.3
Cyl. wall/piston head temperatures (°C)	55
Air combustion pressure (mbar)	1100
Fuel	Diesel S10 / Ethanol H100
LHV (MJ/kg)	45 / 24.9
SOI (mm)	212.6 / 0
Injection pressure of fuel (bar)	1070 / 100
Load (%) and injection time (ms) for test 1	100 / 0 and 1.318 / 0
Load (%) and injection time (ms) for test 2	10 / 90 and 0.235 / 11.909
Load (%) and injection time (ms) for test 3	15 / 85 and 0.295 / 11.279
Load (%) and injection time (ms) for test 4	20 / 80 and 0.355 / 10.649
Load (%) and injection time (ms) for test 5	25 / 75 and 0.416 / 10.019
Load (%) and injection time (ms) for test 6	30 / 70 and 0.476 / 9.389
Load (%) and injection time (ms) for test 7	50 / 50 and 0.716 / 6.868

Table 11. Input operations conditions for test dual fuel (DF3) with 100% of charge, three injections and CR = 20:1 in the RCM.

Compression ratio (-)	20:1
Engine speed (rpm)	1750
Maximum piston displacement (mm)	217
Driving pressure (bar)	23.3
Cyl. wall/piston head temperatures (°C)	55
Air combustion pressure (mbar)	1100
Fuel	Diesel S10 / Ethanol H100
LHV (MJ/kg)	45 / 24.9
Injection mode	Ethanol H100 / Ethanol H100 / Diesel
SOI (mm)	0 / 212.6 / 212.6
Injection pressure of fuel (bar)	1070 / 100
Load (%) and injection time (ms) for test 1	0 / 0 / 100 and 0 / 0 / 1.318
Load (%) and injection time (ms) for test 2	90 / 0 / 10 and 11.909 / 0 / 0.235
Load (%) and injection time (ms) for test 3	55 / 35 / 10 and 7.498 / 4.978 / 0.235
Load (%) and injection time (ms) for test 4	85 / 0 / 15 and 11.279 / 0 / 0.295
Load (%) and injection time (ms) for test 5	55 / 30 / 15 and 7.498 / 4.348 / 0.295
Load (%) and injection time (ms) for test 6	50 / 35 / 15 and 6.868 / 4.978 / 0.536
Load (%) and injection time (ms) for test 7	80 / 0 / 20 and 10.649 / 0 / 0.355
Load (%) and injection time (ms) for test 8	55 / 25 / 20 and 7.498 / 3.718 / 0.355
Load (%) and injection time (ms) for test 9	50 / 30 / 20 and 6.868 / 4.348 / 0.355
Load (%) and injection time (ms) for test 10	75 / 0 / 25 and 10.019 / 0 / 0.416
Load (%) and injection time (ms) for test 11	50 / 25 / 25 and 6.868 / 3.718 / 0.416
Load (%) and injection time (ms) for test 12	45 / 30 / 25 and 6.238 / 4.348 / 0.416
Load (%) and injection time (ms) for test 13	70 / 0 / 30 and 9.389 / 0 / 0.476
Load (%) and injection time (ms) for test 14	45 / 25 / 30 and 6.238 / 3.718 / 0.476
Load (%) and injection time (ms) for test 15	40 / 30 / 30 and 5.608 / 4.348 / 0.476

Autores

**ACHILLE ARANTES BASSI**

Doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Professor do Instituto Militar de Engenharia

**ADONIAS RIBEIRO FRANCO JÚNIOR**

Possui doutorado em Eng. Metalúrgica pela USP (2003), mestrado em Eng. de Materiais pelo UFSCar (1997) e graduação em Eng. Metalúrgica pela UFOP (1993). É professor do curso de Eng. Metalúrgica e do curso de Mestrado Strictu Sensu em Eng. Metalúrgica e de Materiais, ambos do IFES – campus Vitória. Tem experiência na área de Eng. de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em Metalurgia Física e Engenharia de Superfícies.

**ADRIANO ALVES RABELO**

Possui graduação em Engenharia de Materiais, mestrado e doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Atualmente é professor associado da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará - UNIFESSPA. Tem experiência na área de Engenharia de Materiais, com ênfase em síntese, processamento e caracterização de cerâmicas, atuando principalmente na área de reaproveitamento de resíduos e coprodutos industriais em materiais cerâmicos convencionais. As pesquisas realizadas tem envolvido, principalmente, a caracterização microestrutural por microscopia eletrônica, difratometria de raios X e caracterização da resistência mecânica.

**ADRIANO LIMA DA SILVA**

Possui Graduação em Engenharia de Materiais (UFCG, 2016), Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG, 2018), Especialista em Engenharia da Qualidade pela FUNIP (2019) e Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Campina Grande. Bolsista / Pesquisador CAPES e Membro Atual do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos, Desenvolvendo Pesquisas no Âmbito de Materiais Cerâmicos Magnéticos Avançados.

**AÉLCIO DE JESUS MONTEIRO DOS SANTOS**

Possui graduação em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Pará (1995) e graduação em Ciências Náuticas pelo Centro de Instrução Almirante Braz de Aguiar (1984). Atualmente é professor - Centro de Instrução Almirante Brás de Aguiar da Fundação de Estudos do Mar, atuando principalmente nos seguintes temas: qualidade de vida no trabalho, ruído, dosimetria, segurança no trabalho, motores de combustão interna, turbinas e máquinas e sistemas auxiliares de embarcações.

**ALAEELSON VIEIRA GOMES**

Doutorado em Ciências dos Materiais pelo Instituto Militar de Engenharia, Brasil(2005). Professor adjunto do Instituto Militar de Engenharia

**ALESSANDRA GOIS LUCIANO DE AZEVEDO**

Possui graduação em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Ceará (1999), mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais pela Universidade Federal do Ceará (2002) e doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Uberlândia (2012). Atualmente é professora Associado I da Universidade Federal de Sergipe, tendo assumido o cargo de Chefe do Departamento de Engenharia Mecânica no período de 2016 a 2018. Tem experiência na área de Engenharia Mecânica, com ênfase em processos de fabricação e metalurgia da soldagem, atuando principalmente nos seguintes temas: soldagem, ABNT 1045, eletrodo revestido, dupla camada, TIG, plasma, A-TIG, aço inoxidável ferrítico, aço inoxidável austenítico, projeto mecânico.



### **ALEXANDRE LUÍS MARANGONI**

Mestre em Engenharia Mecânica pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP) – São Carlos, São Paulo, Brasil em 2017. Atualmente é Engenheiro CAE na Whirlpool S.A.. Suas pesquisas são nas áreas de Análise por Elementos Finitos e Comportamento Elastoplástico de Metais e Polímeros.

### **ALLANA LAYLA COSTA DO NASCIMENTO**

Atualmente, cursa Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG. Membro do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC-UFCG).

### **ANA CARLA CAMPOS NASCIMENTO**

Possui curso técnico integrado ao ensino médio em Petróleo e Gás (2016) pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba - Campus Campina Grande e, atualmente, cursa Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG. Aluna de Iniciação Científica pelo PIBIC. Membro do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC-UFCG).

### **ANA CRISTINA FIGUEIREDO DE MELO COSTA**

Doutora em Ciências dos Materiais pela UFSCar em 2002. Atua desde então, no desenvolvimento de novos materiais via síntese química, atividades relacionadas à nanotecnologia e desenvolvimento de materiais para aplicação em eletro-eletrônica, aplicações em catálise, materiais magnéticos, ópticos, nanocompósitos, biomateriais, membranas cerâmicas e marcadores biológicos. Possui experiência em síntese e caracterização de materiais, desenvolvimento de materiais magnéticos para aplicações em catálise, absorvedores de radiação eletromagnética, marcadores biológicos e dispositivos magnéticos moles.

### **ANA CRISTINA RIBEIRO VELOSO**

Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande. Grau de Mestre e Doutora em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba. Atualmente é professora no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Sergipe.

### **ANDERSON DAS VIRGENS XAVIER**

Aluno de graduação em Engenharia Mecânica na Universidade Federal de Sergipe. Atuou como Bolsista de iniciação científica, na pesquisa voltada ao estudo das propriedades adesivas em juntas metálicas utilizando adesivos poliméricos.

### **ANDERSON MOREIRA HERINGER**

Engenheiro mecânico com 15 anos de experiência na indústria automotiva, trabalhando como engenheiro de testes na área de instrumentação veicular e análise estrutural experimental e mais recentemente atuando como engenheiro de simulações com foco em dinâmica de multi-corpos.

### **ANGELUS GIUSEPPE PEREIRA DA SILVA**

Possui graduação em Bacharelado Em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (1986), mestrado em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (1989) e doutorado em Ciências Técnicas pela Universidade Técnica de Viena (1996). Atualmente é professor associado da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em Metalurgia de Pó, atuando principalmente nos seguintes temas: sinterização, metal duro, caracterização estrutural, high energy milling e pó compósito. Atua no desenvolvimento de softwares voltados para análise de

imagens (estereologia), caracterização de imagens, em automação aplicada à processos de medição e em informática aplicada ao ensino em Ciência e Engenharia de Materiais.

### **ANTONIO ZILVERLAN GERMANO MATOS**

Possui graduação em Bacharelado em Química pela Universidade Federal do Piauí (2006), Graduação em Licenciatura Plena em Química (2º modalidade) pela Universidade Federal do Piauí (2010), Especialização em Ciências Físicas, Químicas e Biológicas pela Faculdade Evangélica do Meio Norte (2013), Especialização em Ensino de Química pela Universidade Federal do Piauí (2018) e mestrado em Engenharia de Materiais pelo Instituto Federal do Piauí (2017). Atualmente é professor - Secretaria de Educação / PI, tutor da Universidade Aberta do Brasil e responsável técnico - Vereda Indústria de Bebidas Ltda., atuando principalmente nos seguintes temas: ensino de química, corante, análise térmica, fluorescência, educação, propriedades e uso de tecnologia móvel.

### **BRUNO RANGEL DOS SANTOS**

Graduando em Bacharel em Engenharia Elétrica do Centro Universitário de Itajubá, Itajubá, MG.

### **CARLOS ALBERTO PASKOCIMAS**

Possui graduação em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (1988), mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (1992) e doutorado em Química pela Universidade Federal de São Carlos (1998). Atualmente é professor associado da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em Cerâmicos, atuando principalmente nos seguintes temas: processamento de materiais, refratários, síntese química, corrosão e cerâmica.

### **CARLOS VINÍCIUS DE PAES SOUSA**

Possui graduação em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Pará (2012), Pós-graduação lato sensu pela Universidade Candido Mendes em Eletrônica e Eletromecânica (2017) e em Docência para a Educação Profissional, Científica e Tecnológica (2017) pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará é mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) pela Universidade Federal do Pará (2018 até o momento). Atualmente é professor EBTT do Instituto Federal de educação, Ciência e Tecnologia do Pará (2016 até o momento). Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em Engenharia de Materiais e Metalúrgica. Atuou como engenheiro na empresa SINOBRÁS (2015) e como professor substituto na Faculdade de Engenharia de Materiais (FEMAT) da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (2014).

### **CAROLINE MARTINS CALISTO**

Possui graduação em Engenharia Civil pela Universidade Federal de São João del-Rei. Atualmente é mestranda em Engenharia de Estruturas pela Universidade Federal de Minas Gerais.

### **CRISEUDA MARIA BENÍCIO BARROS**

Possui Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2012), Mestrado em Odontologia pela Universidade Potiguar (2008), Especialização em Endodontia pela Universidade Regional do Nordeste (1984) e em Metodologia do Ensino (1983); Aperfeiçoamento em Atualização Clínica pela Universidade Regional do Nordeste (1981), em Diagnóstico Oral pela Universidade Regional do Nordeste (1978), em Atualização em Odontopediatria pela Universidade Regional do Nordeste (1977), e em Atualização em Diagnóstico Bucal pela Sociedade Odontológica de Campina Grande (1976); graduação em Bacharel Em Odontologia pela Universidade Regional do Nordeste (1977). Atualmente é Professora Doutora Titular da Universidade Estadual da Paraíba, atuando na área clínica (Clínica Integrada) e Endodontia.

### **CRISTIANE CAROLINE CAMPOS LOPES**

Possui graduação em Engenharia Civil pela Universidade Federal de São João del-Rei. Atualmente é mestranda em Engenharia de Estruturas pela Universidade Federal de Minas Gerais.

### **DANIEL FONSECA DA CUNHA**

Mestrando em Ciência dos Materiais no Instituto Militar de Engenharia (IME), Engenheiro mecânico pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Técnico em Mecânica pelo Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ).

### **DANILO SILVA LUZ**

Graduando em Engenharia de Materiais, atuou três anos como bolsista de Iniciação científica, realizando projetos e pesquisas de extensão na área de cerâmicas. Participou na organização de palestras, minicursos e demais eventos que ocorreram na Unifesspa. Escreveu artigos científicos, nos quais foram publicados e apresentados em congressos acadêmicos.

### **DAVI DA SILVA**

Graduado em Licenciatura e Bacharelado em Química pela Universidade Regional de Blumenau (FURB), Mestre e Doutor em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina. No período de fevereiro de 2008 a fevereiro de 2011 foi bolsista DCR/CNPq/FAPEPI, junto a Universidade Federal do Piauí (UFPI), desenvolvendo atividades de ensino e pesquisa. De 2011 ao atual sou Professor Adjunto (DE), Coordenei o Curso de Licenciatura em Química/EaD na Universidade Federal do Piauí no período de julho de 2013 a julho de 2017. Possui experiência na área de química, com ênfase em mecanismo de reações orgânicas, energia alternativa (biodiesel), produtos naturais e desenvolvimento de novos materiais em síntese e caracterização de polímeros semicondutores, blendas a base de polímeros naturais, polímeros conjugados e gomas de exsudatos

### **DEMETRIO ARTUR WERNER SOARES**

Concluiu o doutorado em Física [Sp-Capital] pelo Instituto de Física da Universidade de São Paulo em 1988. Atualmente é professor titular da Escola Federal de Engenharia de Itajubá. Entre 1996 e 2013 participou de 12 projetos de pesquisa, sendo que coordenou 7 destes. Atua na área de Física, com ênfase em Estrutura de Líquidos e Sólidos; Cristalografia. Em suas atividades profissionais tem interagido com colaboradores, em co-autorias de trabalhos científicos, de diversas instituições de pesquisas brasileiras. Em seu currículo Lattes os termos mais frequentes na contextualização da produção científica, tecnológica e artístico-cultural são: electrical properties, electrical characterization, dichromated polyaniline, electro- and photoconductive polymers, polyaniline, polyaniline/poly(vinyl alcohol) blends, polyglycerol dendrimers, chitosan dendrimers, glucose biosensor, varistors, charge transfer complexes, grain boundary

### **DIEGO SILVA FERREIRA**

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Piauí-UFPI (2008), Especialista em Avaliações e Perícias de Engenharia (2014) pela Universidade Cidade de São Paulo - UNICID e Mestrado em Engenharia de Materiais pelo Instituto Federal do Piauí-IFPI (2018). Atualmente é Engenheiro Civil da Codevasf e Professor da UNIFSA e Fapi.

### **DIHÊGO HENRIQUE LIMA DAMACENA**

Graduado em Licenciatura Plena em Química pela Universidade Federal do Piauí (UFPI). Mestre em Química Analítica pelo Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ-UFPI), desenvolvendo trabalhos na área conhecida como arqueoquímica, com análise de sedimentos arqueológicos. Também possui experiência em síntese química e eletroquímica de polímeros condutores, bem

como na caracterização eletroquímica de diferentes materiais. Atualmente é aluno de doutorado na Universidade Federal do Piauí (UFPI), na área de Físico Química.

### **EDÉSIO JOSÉ TENÓRIO DE MELO**

Possui graduação em Ciências Biológicas pela Universidade Federal de Pernambuco (1985), mestrado em Ciências Biológicas (Biofísica) pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1992) e doutorado em Ciências Biológicas (Biofísica) pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1996). Atualmente é professor adjunto I da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Tem experiência na área Biologia celular da Interação parasitas-célula hospedeira e teste de novos compostos com fins terapêuticos. Atualmente coordena linha de pesquisa envolvendo os efeitos toxicológicos in vivo e in vitro de metais pesados em peixes e células com finalidade de monitorar ambientes impactado por agentes xenobióticos.

### **EDILENE DE CÁSSIA DUTRA NUNES**

Possui graduação em Engenharia de Materiais com ênfase em polímeros (1990) e metais (1992) pela UFSCar (1990), graduação em Administração de Empresas pela Associação de Escolas Reunidas - UNICEP (1994), mestrado (1994) e doutorado (2000) em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar. Atuou como professora dos cursos de Administração em várias Universidades. Técnica de ensino da Escola SENAI Mario Amato. Professora do curso de Tecnologia em Polímeros da Faculdade SENAI de Tecnologia Ambiental desde 2008 e da Pós-graduação em Materiais Poliméricos, Gestão de Projetos desde 2012 e Engenharia de polímeros (2018). Atualmente, está como pesquisador no Instituto SENAI de Inovação (ISI) em Materiais Avançados e Coordenadora da Faculdade SENAI Mario Amato.

### **EGLON RHUAN SALAZAR GUIMARÃES**

Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais pela Universidade Estadual do Norte Fluminense, mestre em Pesquisa Operacional e Inteligência Computacional pela Universidade Candido Mendes. Possui graduação em Desenvolvimento de Software pelo Instituto Federal Fluminense. Tem experiência na área de Ciência da Computação, com ênfase em processamento digital de imagens, pesquisa operacional, simulação computacional e otimização combinatória.

### **ELIAS FAGURY NETO**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Pará (1997), mestrado em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2000) e doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2005). Atualmente é Professor Associado da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará. Como pesquisador, tem experiência na área de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, com ênfase em Materiais Cerâmicos e Compósitos, atuando principalmente nos seguintes temas: reciclagem e reaproveitamento de rejeitos industriais, síntese e processamento de materiais cerâmicos e compósitos, cerâmicas refratárias e caracterização de materiais.

### **ELVIA LEAL**

Possui Graduação em Engenharia de Materiais (2006) pela (UFMG) em parceria com a Agência Nacional do Petróleo (ANP), Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (2009) pela UFGG, Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (2013) pela UFGG e Pós-Doutorado pelo PNPd da CAPES (2013-2016) na área de materiais magnéticos híbridos e de biomateriais. Possui Especialização em Engenharia e Segurança do Trabalho (2014-2016) pela Faculdade Anglo-Americano de Campina Grande. E atualmente participa do Programa Nacional de Pós-Doutorado (PNPD/CAPES) na UFGG, atuando diretamente na área de síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas, desenvolvimento de materiais compósitos destinados ao uso como absorvedores eletromagnéticos.

### **ERIK ALEXANDER CUNHA FERREIRA**

Bacharel em Ciências e Tecnologia com ênfase em tecnologia de materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2015), Bacharel em Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2016), atuando em projeto de pesquisa na obtenção de porcelanatos a partir de matérias-primas regionais e resíduos minero-industriais. Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (PPGCEM/2018), na obtenção de partículas nanoestruturadas de molibdatos de prata sintetizadas através do métodos de spray pirolise ultrassônica, hidrotermal assistido por microondas e sonoquímico. Tendo experiência no desenvolvimento de formulações de placas cerâmicas com incorporação de resíduos minero-industriais, e na síntese e caracterização de nanomateriais através das técnicas de de spray pirolise ultrassônica, hidrotermal assistido por microondas e sonoquímico.

### **ERNESTO MASSAROPPI JUNIOR**

Doutor em Ciências pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação (ICMC) da Universidade de São Paulo (USP) – São Carlos, São Paulo, Brasil em 2003. Atualmente é Professor Doutor do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP). Suas pesquisas são nas áreas de Projeto Mecânico, Análise por Elementos Finitos e Comportamento Elastoplástico de Metais e Polímeros.

### **EZIEL CARDOSO DA SILVA**

Possui graduação em licenciatura plena em química pela Universidade Estadual do Piauí (2005), graduação em Licenciatura em Pedagogia pelo Centro Universitário Internacional Uninter (2017) e mestrado em Engenharia de Materiais pelo Instituto Federal do Piauí (2017). Atualmente é técnico do laboratório de drx do Instituto Federal do Piauí, tutor do curso de química da ead da Universidade Federal do Piauí, professor no nivelamento para o mestrado do Instituto Federal do Piauí, professor da Faculdade de Tecnologia e Educação Superior Profissional, professor de química da Fundação Wall Ferraz e professor - Secretaria estadual de educação e cultura do Piauí. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química.

### **FÁBIO HENRIQUE DE MELO RIBEIRO**

Possui graduação em Engenharia Civil (UnP - 2018), especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho (UFG - 2002), mestrado em Engenharia Civil (UFG - 2001) e Doutorado (UFT - 2018). Professor da Universidade Federal do Tocantins e do Centro Universitário Luterano de Palmas. Diretor da Associação Brasileira de Patologia das Construções. Pesquisador e Consultor Sênior nas áreas de Patologia das Estruturas, Tecnologia do Concreto e Tecnologias Sustentáveis.

### **FABIO JOSE PINHEIRO SOUSA**

Possui graduação em engenharia civil pela Universidade Federal de Mato Grosso (2001), mestrado (2003) e doutorado (2007) em ciência e engenharia de materiais pela Universidade Federal de Santa Catarina. De 2008 a 2014 foi professor assistente do departamento de engenharia mecânica da Universidade Técnica de Kaiserslautern (TU-KL), na Alemanha, onde atualmente permanece como professor apl.(ausserplanmaessig). Em 2014 e 2016 foi bolsista da CAPES na modalidade Atração de Jovens Talentos, do Programa Ciência sem Fronteiras, trabalhando como pesquisador visitante no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN. Em 2016 assumiu como professor adjunto da Escola de Ciências e Tecnologia - ECT, da UFRN, na área de Expressão Gráfica. Tem experiência nos seguintes temas: estatística aplicada à experimentação, tribologia e usinagem de materiais frágeis.

**FERNANDO ZEGARRA SANCHEZ**

Graduação em Engenharia Mecatrônica - Universidad Nacional de Ingeniería, Graduação em Administração de Negócios Internacionais - Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Mestrado em Engenharia Mecânica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro e Doutorado em Engenharia Mecânica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Atualmente é engenheiro de pesquisa da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Tem experiência na área de Engenharia Mecânica, com ênfase nas áreas de motores de combustão interna, veículos elétricos e testes de emissões em veículos.

**FIAMA GOMES DA COSTA**

Formada em Engenharia de Materiais, com 2 anos de experiência como bolsista através de projetos de pesquisa e extensão com ênfase na área de Cerâmica. Participou de organização de palestras, eventos, apoio e recepção aos mais diversos públicos. Elaborou redações de artigos científicos, publicação em revista e apresentações de projetos em diversos congressos ocorridos entre os anos de 2013 e 2016.

**FLÁVIO PESSOA AVELINO**

Graduado em Licenciatura Plena em Matemática pela Universidade Federal do Piauí (2006). Graduado em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Piauí (2012). Especialista em Ensino da Matemática pela Universidade Federal do Piauí (2010). Especialista em Engenharia e Segurança do Trabalho pelo Centro de Ensino Superior do Vale do Parnaíba. Mestre em Engenharia de Materiais - Instituto Federal do Piauí (2019). Doutorando em Ciência e Engenharia dos Materiais - Universidade Federal do Piauí (2019). Atualmente é professor efetivo do Instituto Federal do Piauí.

**GABRIEL LIMA DE ALENCAR**

Acadêmico do curso de bacharelado em Engenharia de Produção da Universidade do Estado do Amapá (UEAP).

**GERSON ANDERSON DE CARVALHO LOPES**

Mestrando em Cristalografia no Instituto de Física de São Carlos - USP. Analista de Física - Laboratório na Universidade do Estado do Amapá (UEAP). Especialista no Ensino de Química e Física (UCAM-PROMINAS, 2015). Licenciado em Química (UEAP, 2012) e Licenciado em Física (UNIFAP, 2013).

**GREGORY DE OLIVEIRA MIRANDA**

Graduando em Engenharia mecânica pela Universidade Federal do Pará - UFPA e pesquisador atuante no Grupo de Pesquisa Em Engenharia de Materiais - GPEMAT como bolsista do projeto Cátedra Roda-trilho da Vale.

**GUSTAVO BORGES AMORIM**

Bachelor's degree in Engineering in 2002 and decided to improve his knowledge by means of graduation studies. From 2002 to 2010 he concluded his Masters and Doctorate studies focusing at metallic materials fatigue and structural integrity. He shared his knowledge over several years as an undergraduate professor and as Engineering course coordinator. Gustavo actively participates in scientific conferences and graduate examination boards in themes connected to metal-mechanics. For the last 11 years, he has been working at Volkswagen Caminhões e Ônibus as Data Acquisition and Structural Analysis Engineer and coordinates the instrumentation lab activities. Structural analysis; durability tests for product certification and fatigue failures analysis are his main contributions.

### **HENRIQUE MILLER ANDRADE GOMES**

Graduado em Análise e Desenvolvimento de Sistemas pelo Instituto Federal do Piauí (2015), Especialização em Docência do Ensino Superior pela Faculdade Internacional Signorelli (2016) e Mestrado em Engenharia de Materiais pelo Instituto Federal do Piauí (2019). Atualmente é Técnico em Eletrotécnica do Instituto Federal do Piauí. Tem experiência na área de Ciência da Computação, com ênfase em Sistemas de Computação. Atuando principalmente nos seguintes temas: Processamento Digital de Imagens, caracterização, Porosidade, Carvão Ativado.

### **HISASHI INOUE**

Possui graduação em Engenharia Civil (1986) e mestrado em Construções Metálicas (1998) pela Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto e doutorado em Estruturas pela COPPE/UFRJ (2004). Atualmente é professor Adjunto do Curso de Engenharia Civil com Ênfase em Estruturas Metálicas da Universidade Federal de São João del-Rei - Campus Alto Paraopeba - Ouro Branco. Tem experiência na área de Engenharia Civil, com ênfase em estruturas, atuando principalmente nos seguintes temas: estruturas de aço, perfis de chapa dobrada, estabilidade estrutural e análise numérica.

### **HUDSON DE ARAÚJO BATISTA**

Graduado em Licenciatura Plena em Matemática pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), Graduado em Engenharia de Materiais e Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Atuou como Consultor Ad Hoc, na Gerência Geral de Tecnologia de Produtos para Saúde da Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, com sede em Brasília/DF. Desenvolveu trabalhos de investigação na Università degli Studi Di Brescia, Facoltà di Ingegneria Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Industriale, no âmbito do projeto Europeu International Research Exchange for Biomedical Devices Design and Prototyping - IREBID. Atualmente é aluno do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Doutorado) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

### **ITALO DE OLIVEIRA MATIAS**

Possui Bacharelado em Ciências da Computação pela Universidade Federal da Paraíba (1998). Mestrado na COPPE em Engenharia de Sistemas e Computação pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2001) na área de Computação Gráfica. Doutorado na COPPE em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2007) na área de Sistemas Computacionais. Pós-Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais pela Universidade Norte-Fluminense (2011). É professor titular da Universidade Candido Mendes (Campos dos Goytacazes) onde atua na área de Inteligência Computacional e Processamento de Imagens digitais. É Pesquisador pelo LES/PUC-Rio na área de Visualização Científica e Inteligência Computacional. no qual trabalha em um projeto GeoCientífico.

### **ÍTALO FARIAS DE LIMA**

Residente em Cirurgia e Traumatologia Buco-Maxilo-Faciais pela UFPB (HULW e HEETSHL). Cirurgião-Dentista pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Aperfeiçoamento em Cirurgia Oral Menor pela FUNORTE. Membro do Grupo de Pesquisa de Biomateriais do Departamento de Odontologia da UEPB. Membro de grupo de pesquisa na área de Biomateriais no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMA - UFCG.

### **ÍTALO NATHAN DE LIRA LIMA**

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande. Estágio Integrado realizado na thyssenkrupp CSA na área de Coprodutos Siderúrgicos com foco no desenvolvimento de novas rotas de aplicações para viabilização de reciclagem de elementos de interesse onde desenvolveu projeto de briquetes auto-redutores para aciaria com grandes possibilidades de

economia para a empresa. Experiência na área comercial, gerência, liderança e gestão de pessoas. Dotado de boa organização pessoal, proatividade, pensamento lean e melhoria contínua.

### **IZABELLE LIZZIANE TEMÓTEO DE ALBUQUERQUE**

Doutora em Engenharia Eletroquímica pela Universidade Federal de Campina Grande, Campus I (Brasil, 2012), com especialidade no estudo da transferência de massa e modelagem de reatores eletroquímicos utilizados na remoção de metais pesados de soluções diluídas. Em 2007, trabalhou como pesquisadora na área de meio ambiente, na remoção de metais pesados (cromo) em parceria com o Centro de Tecnologia do Couro e Calçado (CTCC)- Campina Grande - Pb, de 2012 a 2014 pesquisadora na área de biomateriais no Laboratório de Síntese e Materiais Cerâmicos e atualmente é pesquisadora no projeto intitulado "Preparação e avaliação de catalisador magnético na transesterificação e esterificação de materiais graxos de baixa qualidade em biodiesel, também no Laboratório de Síntese e Materiais Cerâmicos.

### **JANEIDE FERREIRA ALENCAR DE OLIVEIRA**

Doutoranda em Ciências da Saúde, pela Faculdade de Medicina do ABC/São Paulo. Mestre em Gestão ambiental com linha de pesquisa em Geoprocessamento e Sensoriamento Remoto, pelo Instituto Tecnológico de Pernambuco ITEP-Recife, PE (2016). Pós-Graduada em Georreferenciamento e Geoprocessamento de imóveis rurais, pelo INBEC-Fortaleza, CE (2017). Pós-Graduada em Gerenciamento da Construção Civil, pela URCA-Juazeiro do Norte-CE (2017). Especialista em Ensino Pedagógico da Matemática, pela UECE-Fortaleza-CE (2004). Graduada em Tecnologia da Construção Civil Topografia e Estradas, pela URCA-Juazeiro do Norte-CE (2000). Professora Substituta na Universidade Regional do Cariri (URCA), Juazeiro do Norte/CE. Professora Substituta na Universidade Federal do Cariri (UFCA), Juazeiro do Norte/CE, com disciplinas de Topografia e Desenho Técnico, curso Engenharia Civil (07/2014-07/2016). Professora na Faculdade de Juazeiro do Norte (FJN), Juazeiro do Norte/CE (2015-2019). Professora na Faculdade de Tecnologia do Cariri-FATEC/CENTEC no período (01/19 - 06/19). Professora na Faculdade Paraíso (FAP), Juazeiro do Norte/CE (07/2015-07/2018). Assessora Técnica do Instituto Tecnológico do Cariri (ITEC/URCA) (2016-2019). Sócia-Proprietária da Top Cariri - Serviços Topográficos Ltda (2001-2019). Tem experiência em geomensuras, geociências, softwares topográficos, CAD e mapeamentos topográficos em geral.

### **JAQUELINE DIAS ALTIDIS**

Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (2006). Grau de Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba (2009). Professora Substituta do Curso Técnico Integrado em Mecânica do Instituto Federal da Paraíba (2011-2012). Doutora em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba (2013). Atualmente é professora no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Sergipe.

### **JEFFERSON LUIZ ALVES MARINHO**

Engenheiro civil com mestrado em Engenharia e Tecnologia Ambiental pela Universidad de León - Espanha. Advogado com mestrado em Direito pela UNISC. Diretor do Instituto Tecnológico do Cariri - ITEC. Professor Adjunto da Universidade Regional do Cariri - URCA. Coordenador da pós-graduação lato sensu em Gerenciamento da Construção Civil - ITEC/URCA. Autor dos Livros: Parceria Público-Privada e Resíduos da Construção Civil - Editora Ithala (2018); Manifestações Patológicas e Reabilitação de Estruturas - Editora Ithala (2018); Inspeção Predial: Avaliação das Manifestações Patológicas - Novas Edições Acadêmicas (2018); Gerenciamento da Construção Civil: Reflexões sobre Sustentabilidade, Planejamento e Controle de Obras - Editora Multideia (2017). Capítulo de Livros: Livro: Sustentabilidade e Responsabilidade Social em Foco . Capítulo: Aproveitamento de Resíduos Sólidos Orgânicos para Geração de Energia Elétrica: uma ideia sustentável. Editora Poisson (2019). Livro Diálogos Constitucionais sobre Demandas Sociais e Políticas Públicas. Capítulo: PPP e o Princípio da Solidariedade como mecanismo de efetivação do direito fundamental ao meio ambiente equilibrado - Editora Ithala (2017)



### **JOÃO MARCELO PEREIRA DE MELO**

Graduado em Engenharia de Produção (UFPI), Mestre em Engenharia de Materiais (IFPI). Atualmente é Agente Local de Inovação (SEBRAE/CNPq). Tem experiência na área de consultoria empresarial e pesquisador na área de processamentos cerâmicos (tijolos e telhas).

### **JORGE LUIS PALACIOS FELIX**

Possui Mestrado em Matemática Aplicada pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP e o Pós-doutorado em Matemática Aplicada pela Universidade Estadual Paulista- UNESP. Atual Professor adjunto na Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS, campus Cerro Largo. Professor credenciado no Programa de Pós-graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis (PPGATS) da UFFS campus Cerro Largo.

### **JOSÉ ELSON SOARES FILHO**

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (2018) pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), através do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPgCEM (Conceito máximo de avaliação CAPES 7). Tem dedicado os últimos 9 anos de sua trajetória acadêmico-profissional ao estudo e aprimoramento de revestimentos cerâmicos do tipo porcelanato, bem como o reuso de resíduos industriais na produção de revestimentos cerâmicos. Em 2017, atuou como pesquisador visitante no Fertigungstechnik und Betriebsorganisation Kaiserslautern - FBK da Technische Universität Kaiserslautern, em Kaiserslautern na Alemanha. Ocasão na qual se familiarizou com o acabamento superficial de porcelanatos via polimento, bem como com técnicas avançadas de caracterização superficial de materiais não-metálicos. Firmou parcerias científicas com grupos de pesquisa em acabamento superficial de materiais frágeis na Alemanha. Mantém forte colaboração com indústrias de revestimentos cerâmicos nos estados da Paraíba e Rio Grande do Norte. É autor de diversos trabalhos científicos, publicados em congressos e periódicos de circulação nacional e internacional. Prestou 520 horas de consultoria técnica na Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, na gerência de materiais de uso em saúde - GEMAT. Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em nos seguintes temas: cerâmicos, matérias-primas cerâmicas, revestimento cerâmico ecológico, formulações de massas cerâmicas, porcelanatos, acabamento superficial de porcelanatos, polimento de porcelanatos, refratários, gerenciamento e reciclagem de resíduos minero-industriais em matriz cerâmica para revestimento e técnicas de caracterização de materiais.

### **JOSÉ MARIA DO VALE QUARESMA**

Possui graduação em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Pará (1977), mestrado em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas (1982), doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas (1999) e Pós-Doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas (2006/2007). Atualmente é Professor Titular da Universidade Federal do Pará. Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em Solidificação, atuando principalmente nos seguintes temas: condições de solidificação, solidificação unidirecional horizontal, caracterização estruturais, mecânicas e elétricas de ligas não ferrosas, liga 6101, 6201 e 7000 e coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde; para produção de fios e cabos para transmissão [Tx] e distribuição [Dx] de energia elétrica. É coordenador do Grupo de Pesquisa Em Engenharia de Materiais - GPEMAT, atuando principalmente nas linhas de pesquisa: Tribologia, caracterização de materiais metálicos e metalurgia da transformação de ligas de Alumínio.

### **JUAN CARLOS VALDEZ LOAIZA**

Doutorado em Engenharia Mecânica pela Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro e engenheiro pela Universidad Católica de Santa Maria. Possui conhecimentos em refrigeração, Nanofluidos e Motores de Combustão Interna. Também é especialista em combustíveis alternativos e Sistemas de Energia. Foi pesquisador no Laboratório de Engenharia Veicular na PUC-Rio e

Docente na Universidade Católica de Santa Maria no Departamento de Engenharia Mecânica e atualmente é docente e pesquisador na Universidad Católica San Pablo.

### **JULIANA DE SOUSA SANTOS**

Bacharel em Engenharia de Petróleo pelo Centro Universitário Estácio da Bahia (2017), com aptidão na área de elevação artificial, executando trabalho com compromisso, contribuindo para melhoria na qualidade dos serviços prestados.

### **LAÍS PESSANHA DE CARVALHO**

Possui graduação em Bacharel em Ciências Biológicas (2013), mestrado e doutorado em Biociências e Biotecnologia (2015, 2019) todos pela Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF com um período sanduiche no Institut für Tropenmedizin (Universidade de Tuebingen - Alemanha). Atualmente é post-doc no mesmo instituto alemão. As linhas de pesquisas incluem estudos biológicos e toxicológicos de protozoários intracelulares como o *Toxoplasma gondii*, *Leishmania amazonensis*, *Trypanosoma cruzi* e *Plasmodium falciparum* na presença de compostos naturais, sintéticos e metais.

### **LEANDRO JOSÉ DOS SANTOS**

Possui graduação em Tecnologia de Polímeros pela Faculdade SENAI de Tecnologia (2016) e Técnico em Plásticos pela escola SENAI Mario Amato (2011). Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais - Universidade Federal do ABC (UFABC) com ênfase em blendas poliméricas. Tem experiência na área de desenvolvimento de formulações de PVC e PP compósitos particulados blendas poliméricas, atuando principalmente nos seguintes temas: wollastonita, carbonato de cálcio, compósito, talco, termoplásticos, poliamidas, poliuretano termoplástico e polipropileno. Desde 2018 está como docente nos cursos de Graduação e Pós-graduação na Faculdade SENAI de Tecnologia e pesquisador no Instituto SENAI de Inovação (ISI) em Materiais Avançados.

### **LEONARDO TABORDA SANDOR**

Especialista em aços e ligas especiais e processos técnico-administrativos para aplicações em Produtos Defesa (PRODE) e Aeroespaciais. Membro da ABIMDE, com atuação por mais de 30 anos em Produtos Defesa (PRODE) e Aeroespaciais. Graduações na Academia da Força Aérea (1983) e Engenharia Industrial Modalidade Mecânica pela Universidade São Francisco (1999), Mestrado em Engenharia Mecânica (2005) e Doutorado em Engenharia Mecânica (2008) pela Universidade Estadual de Campinas. Atualmente é Especialista da Villares Metals S.A. responsável pelo Segmento de Produtos de Defesa e Aeroespacial

### **LÍBIA CONRADO DE SOUSA OLIVEIRA**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (1988), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (1994) e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (2003). Atualmente é professora associada da Universidade Federal de Campina Grande. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Processos Bioquímicos, atuando principalmente nos seguintes temas: Recuperação e Purificação de Biomoléculas, Fermentação Semi-sólida e Adsorção.

### **LIDIANE GOMES DA SILVA**

Doutora em Materiais para Engenharia e docente do Centro Universitário de Itajubá- MG

### **LUANA GÓES SOARES DA SILVA**

Engenheira Bioquímica. Doutora em Engenharia de Materiais (2018) pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Mestra em Engenharia de Materiais (2013) pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Graduada em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia (2010) pela Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS). Atualmente sou pesquisadora no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

### **LUCAS MENEZES DE FARIAS**

Técnico em Eletromecânica pela Escola Estadual de Educação Profissional Dr. Napoleão Neves da luz. Atualmente é discente do curso de Tecnologia da Construção Civil com Habilitação em Edifícios, pela Universidade Regional do Cariri (URCA) e pesquisador/bolsista do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC/URCA), atuando no Instituto Tecnológico do Cariri (ITEC). Tem realizado pesquisas na área da construção civil, com ênfase nos temas: Durabilidade e manifestações patológicas na construção, Depreciação de imóveis, Mercado imobiliário, Saneamento básico, Sustentabilidade e novos sistemas construtivos.

### **LUDIMILLA DA SILVEIRA FERREIRA**

Mestranda em Engenharia Mecânica - área de concentração: Processos de Fabricação Mecânica e Materiais, pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR. Especialista em Projeto, Execução e Desempenho de Estruturas e Fundações pelo Instituto de Pós-Graduação e Graduação - IPOG (2019). Engenheira Civil pela Universidade Luterana do Brasil - CEULP/ULBRA (2015). Atua nas áreas de solos, materiais refratários, argilas, agregados miúdos, geotecnia.

### **LUIZ PAULO MENDONÇA BRANDÃO**

Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil(1993). Professor Titular do Instituto Militar de Engenharia

### **MARCELINO GUEDES LIMA**

Possui graduação em Odontologia pela Universidade Regional do Nordeste (1982), mestrado em Odontologia (Cirurgia e Traum. Buco-Maxilo Facial) pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (1985) e doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (2013). Atualmente é professor titular da Universidade Estadual da Paraíba, odontólogo da Federação das Indústrias do Estado da Paraíba (PB), especialista em cirurgia e traumatologia - Clínica, Pronto Socorro Infantil e Hopsital Geral, Governo do Estado da Paraíba e cirurgia do Hospital Pedro I. Tem experiência na área de Odontologia, com ênfase em Cirurgia Buco-Maxilo-Facial, atuando principalmente nos seguintes temas: cirurgia odontológica, aprofundamento cirurgico, anestesia, hidroxapatita e métodos de síntese.

### **MARCELO MELO VIANA**

Engenheiro civil. Engenheiro de segurança do trabalho. Mestre engenharia dos Materiais. Professor efetivo EBTT do IFPI campus Piripiri

### **MARCO AURÉLIO DA SILVA COUTINHO**

Possui Mestrado em Engenharia dos Materiais pelo IFPI (2018), na área de Síntese e Caracterização de Polímeros Naturais, e Graduação em Licenciatura Plena em Química pela Universidade Estadual do Piauí (2004). Pós graduado em docência. Tem experiência na área de Ensino de Química, com ênfase em Química tendo trabalhado em laboratório de análises de biocombustíveis. Gosto de trabalhar com pesquisa por entender que as grandes descobertas são os pilares de um futuro promissor para o nosso País.

**MARINA ELIZABETH DIASS ALTIDIS**

Possui graduação, mestrado e doutorado em engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande e especialização em Engenharia de Segurança no Trabalho pelo Instituto de Educação Superior da Paraíba. Atualmente é Professora do Instituto Federal de Pernambuco. Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica e em Engenharia de Segurança no Trabalho.

**MÁRIO ANDREAN MACEDO CASTRO**

Mestrando em Engenharia de Materiais pelo Instituto Federal do Maranhão (IFMA). Graduação em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (UNIFESSPA/2017), Tem experiência na área de Engenharia de Materiais, com ênfase em Cerâmicas Vermelhas, Reaproveitamento de rejeitos industriais e siderúrgicos e biocerâmicas de fosfatos de cálcio.

**MATHEUS JOSÉ DA SILVA**

Doutorando do curso de Materiais para Engenharia UNIFEI-MG. Operador de MEV e análises térmicas UNIFEI

**MAURO ÂNGELO OLIVEIRA DE ALFAIA**

Possui graduação em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Pará (2012), graduação em Matemática pela Universidade Federal do Pará (2005) e mestrado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Pará (2016). Atualmente é professor efetivo na Secretaria de Educação do Estado do Pará - SEDUC. Possui experiência na área de Matemática, com ênfase em Matemática Discreta e Combinatória.

**NATÁLIA LUIZA ABUCATER BRUM**

Possui graduação em Engenharia de Produção pelo o Centro Universitário do Estado do Pará (2013 - 2016). Mestranda em Engenharia Industrial pela Universidade Federal do Pará (2016-2019). Obtém experiência na área de gerenciamento de projetos, gestão de pessoas, planejamento estratégico e financeiro; e estudo de tendências e cenários econômicos, com ênfase em projetos de cunho social, que tiveram como objetivo promover o empreendedorismo buscando o melhoramento socioeconômico de comunidades carentes.

**NEWTON HARUO SAITO**

Possui graduação em Química Industrial - Faculdades Oswaldo Cruz (1988) e mestrado em Tecnologia Nuclear pela Universidade de São Paulo (1998). Atualmente é Especialista em Tecnologia I - SENAI - Departamento Regional de São Paulo e professor associado I da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC). Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase na Caracterização por microscopia eletrônica e análise microestrutural de materiais. Atua também nos seguintes temas: Refratários, Cerâmicas Tradicionais e Avançadas, Ensaios de Caracterização de Matérias Primas e Produtos Cerâmicos. Atualmente atua como pesquisador no Instituto SENAI de Inovação (ISI) em Materiais Avançados.

**OBERDAN MIGUEL RODRIGUES DE SOUZA**

Doutorado em Engenharia Mecânica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, possui mestrando em Engenharia Mecânica pelo Instituto Militar de Engenharia e graduação em Matemática pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Tem experiência na área de Mecânica, com ênfase em Métodos Numéricos aplicados a Mecânica dos Fluidos e em Motores de Combustão Interna. Foi professor na Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro e atualmente é professor no Instituto Federal do Rio de Janeiro.

**PEDRO ELIAS DAMBROZ**

Possui graduação em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Espírito Santo (1993), pós-graduação em Engenharia de Manutenção pela Universidade Federal do Espírito Santo (2003) e Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (30004012001P0) no IFES - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (2018). Atualmente é Coordenador de Manutenção na Tecvix Engenharia e Serviços Ltda. Tem experiência na área de Engenharia Mecânica, com ênfase em Engenharia de Manutenção, Processos de Fabricação, Seleção Econômica, Coordenador de Engenharia/Orcamentos, Coordenação de Planejamento e Manutenção em Paradas de Fábricas e Usinas e Gestor de Contratos e como professor assistente da Fundação São João Batista / FAACZ-Faculdades Integradas de Aracruz.

**POLYANA TARCIANA ARAÚJO DOS SANTOS LEITE**

Possui graduação em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual da Paraíba (2008), graduação em Engenharia Agrícola pela Universidade Federal de Campina Grande (2013), Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (2011) e Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (2015).

**RAFAEL RAIDER LEONI**

Atuação na área de desenvolvimento do produto e testes especiais como engenheiro de instrumentação, responsável pela aquisição de dados, testes de durabilidade acelerada em bancada e predição de vida em fadiga de componentes. Dimensionamento e correlação de testes de durabilidade em campo de provas e aplicações reais do veículo.

**RAFAELA DE CARVALHO SAAR**

Possui graduação em Engenharia Civil pela Universidade Federal de São João del-Rei.

**RAPHAEL DA SILVA EDUARDO**

Formado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande, estagiou na Companhia de Bebidas das Américas (AmBev), Filial Paraíba, na área de Qualidade Assegurada, com projeto e atividades voltados para a gestão dos produtos não conformes e qualidade de recebimento de materiais. Foi pesquisador/bolsista PRH25/ANP/UFCG e CNPq/PIBIC desenvolvendo projetos na área de biocombustíveis voltadas à área da catálise heterogênea. Possui mestrado (bolsista-Capes) pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, com projeto direcionado ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos aplicados à reação de Fischer-Tropsch. Atualmente faz Doutorado (bolsista-Capes) pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande desenvolvendo pesquisas na área de engenharia bioquímica e nanotecnologia, voltadas para a imobilização de enzimas em partículas magnéticas.

**ROBERTO ARRUDA LIMA SOARES**

Possui graduação e especialização em matemática pela Universidade Federal do Piauí. Mestrado e doutorado em ciência e engenharia de materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Atualmente é professor do Instituto Federal do Piauí e Coordenador do mestrado PROFMAT do Campus de Floriano. Trabalha com pesquisas nas áreas de materiais cerâmicos, educação e modelagem matemática.

**RODRIGO DE ALMEIDA OLIVEIRA PEIXOTO**

Engenheiro Ambiental, mestre em engenharia civil e mestrando em engenharia química pela Universidade Federal de Uberlândia.

### **RODRIGO DOS SANTOS GALVÃO DE ARAUJO**

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Piauí-UFPI (2010), Engenheiro de Segurança do Trabalho pelo Centro de Ensino Superior Vale do Parnaíba-CESVALE (2015) possui MBA em Gerenciamento de Obras e Tecnologia da Construção pela Universidade Cidade de São Paulo-UNICID (2013) e Mestrado em Engenharia de Materiais pelo Instituto Federal do Piauí-IFPI (2019). Atualmente é Engenheiro Civil da Prefeitura Municipal de Teresina-PMT e Professor Bolsista no curso Técnico em Segurança do Trabalho pela Secretaria de Educação do Estado do Piauí-SEDUC/PI.

### **RODRIGO FELIX DE ARAUJO CARDOSO**

Doutorado em Ciências dos Materiais pelo Instituto Militar de Engenharia. Tecnologista Pleno do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

### **ROSSANO GIMENEZ**

Professor adjunto do Departamento de Física e Química da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). possui graduação em Química pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (1998), mestrado em Química, área de concentração Físico Química, pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2001). Doutorado em Química, concluído em 2005, no Instituto de Química da UNESP. Pós-doutorado na Universidade Federal de São Carlos, desenvolvendo scaffolds de materiais compósitos. Tem experiência na área de Engenharia Biomédica, com ênfase em Biomateriais e Materiais Biocompatíveis, atuando principalmente nos seguintes temas: Compósitos polímero/cerâmica, Desenvolvimento de Membranas Odontológicas, Desenvolvimento de Cimentos para Odontologia, Scaffolds para terapia celular, Síntese de materiais nanoestruturados.

### **RUBENS MARIBONDO DO NASCIMENTO**

Possui graduação em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (1995), mestrado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Santa Catarina (1997) e doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Santa Catarina com estágio doutoral na RWTH-Aachen na Alemanha (2001). Atualmente é professor titular da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Foi Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (01/2005 a 05/2009), Coordenador no Núcleo de Inovação Tecnológica da UFRN (11/2007 a 05/2009) e coordenador do Programa de Bolsas PIBITI na UFRN (03/2008 a 08/2009). Coordenador Geral de Pós-Graduação da UFRN (07/2009 a 05/2015). Atualmente é Pró-Reitor de Pós-Graduação da UFRN (desde junho/2015). Tem experiência na área de Engenharia Mecânica e de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em Uniões Metal Cerâmica, atuando principalmente nos seguintes temas: Uniões, metalurgia do pó, cerâmica, compósitos e células a combustível.

### **SABRINA KELLY TRAJANO BASILIO**

Possui Graduação em Engenharia de Materiais (UFMG, 2016), Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, na Universidade Federal de Campina. Pesquisadora CAPES e Membro Atualmente do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos, Desenvolvido Pesquisas no Âmbito de Materiais de Absorvedores de Radiação Eletromagnética, Tem experiência da área de engenharia de materiais e metalúrgica, com ênfase em materiais cerâmicos e poliméricos.

**SERGIO LEAL BRAGA**

Professor associado da PUC-Rio, onde concluiu o seu Doutorado em 1985. Nos anos de 1988 e 1989 trabalhou como pesquisador visitante na Purdue University. Desde o início de sua carreira o Prof. Braga trabalha na área de energia, tendo orientado mais de 110 alunos em Dissertações de Mestrado, Tese de Doutorado, Pós-doutorado e trabalhos de conclusão de graduação. Ao longo destes anos escreveu mais de 200 artigos técnicos, para revistas científicas e congressos nacionais e internacionais. Mantém convênios de cooperação científica com entidades na Alemanha, Argentina, França, Itália e Peru. É o atual Diretor do Instituto Tecnológico, responsável pelo Laboratório de Engenharia Veicular e Membro do Comitê Executivo do Instituto de Energia da PUC-Rio.

**SILÊNIA PRISCILA LEMES**

Possui graduação em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA, campus Alegrete/RS. Mestrado em Engenharia pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PPEng) pela Universidade Federal do Pampa. Atualmente coordenadora e docente do curso de Engenharia Civil da Faculdade de Educação e Meio Ambiente - FAEMA em Ariquemes/RO. Experiência em empresas de engenharia como Responsável Técnica.

**THIAGO DE SOUSA ARAUJO**

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Piauí-UFPI (2013), e Mestrando em Engenharia de Materiais pelo Instituto Federal do Piauí-IFPI (2019). Atualmente é Professor Substituto no curso Técnico em Edificações pelo Instituto Federal do Piauí- IFPI, Campus Floriano.

**WHELLISSON DA SILVA DIAS**

Graduado em Engenharia de Produção pela Universidade do Estado do Amapá (2012) mestrado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Pará (2016), Doutorando pelo Programa de Pós-Graduação em engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá. Atualmente trabalha com consultoria empresarial, além de ministrar aulas e treinamentos. Têm experiência na área de Materiais e Metalurgia, com ênfase em solidificação em molde do tipo coquilha metálica, com ênfase nos temas: Caracterização Estrutural, condições de solidificação, ligas termorresistentes, fabricação de cabos e fios para transmissão de energia elétrica. Além de desenvolver estudos empresariais na área de gestão e cadeia de suprimento logística.

**WILSON LUCIANO DE SOUZA**

Possui graduação, mestrado e doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba. Atualmente é professor adjunto nível IV da Universidade Federal de Sergipe. Atua na área de Engenharia Mecânica, com ênfase em racionalização de energia, motores de combustão interna e externa, refrigeração e análise exergoeconômica, aplicados aos processos de: trigeração, destilaria de cana-de-açúcar, gás natural e refrigeração por difusão-absorção.

Agência Brasileira do ISBN

ISBN 978-85-7042-122-7



9 788570 421227