

# CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Estudos

Sobre

as

Propriedades, Processamento e  
Produção de Materiais

Sergio Bitencourt Araújo Barros  
(Organizador)

# CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Estudos

Sobre

as

Propriedades, Processamento e  
Produção de Materiais

Sergio Bitencourt Araújo Barros  
(Organizador)

2020 by Editora Artemis  
Copyright © Editora Artemis  
Copyright do Texto © 2020 Os autores  
Copyright da Edição © 2020 Editora Artemis  
**Edição de Arte:** Bruna Bejarano  
**Diagramação:** Helber Pagani de Souza  
**Revisão:** Os autores



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*.  
Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

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

**Editora Chefe:**

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

**Editora Executiva:**

Viviane Carvalho Mocellin

**Organizador:**

Sergio Bitencourt Araújo Barros

**Bibliotecário:**

Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

**Conselho Editorial:**

Prof. Dr. Adalberto de Paula Paranhos, Universidade Federal de Uberlândia

Prof.º Dr.º Amanda Ramalho de Freitas Brito, Universidade Federal da Paraíba

Prof.º Dr.º Angela Ester Mallmann Centenaro, Universidade do Estado de Mato Grosso

Prof.º Dr.º Carmen Pimentel, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof.º Dr.º Catarina Castro, Universidade Nova de Lisboa, Portugal

Prof.º Dr.º Cláudia Neves, Universidade Aberta de Portugal

Prof. Dr. Cleberton Correia Santos, Universidade Federal da Grande Dourados

Prof. Dr. Eduardo Eugênio Spers, Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Elio Martins Senhoras, Universidade Federal de Roraima

Prof.º Dr.º Elvira Laura Hernández Carballido, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

Prof.º Dr.º Emilia Darlene Carmen Lebus, Universidad Nacional del Nordeste/ Universidad Tecnológica Nacional, Argentina

Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass, Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof.º Dr.º Iara Lúcia Tescarollo Dias, Universidade São Francisco

Prof. Dr. Ivan Amaro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof.º Dr.º Ivânia Maria Carneiro Vieira, Universidade Federal do Amazonas

Prof. Me. Javier Antonio Albornoz, University of Miami and Miami Dade College, USA

Prof. Dr. Joaquim Júlio Almeida Júnior, UniFIMES - Centro Universitário de Mineiros



Prof. Dr. Juan Diego Parra Valencia, Instituto Tecnológico Metropolitano de Medellín, Colômbia  
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli, Universidade Estadual Paulista  
Prof.ª Dr.ª Lívia do Carmo, Universidade Federal de Goiás  
Prof.ª Dr.ª Luciane Spanhol Bordignon, Universidade de Passo Fundo  
Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre, Universidade Estadual Paulista  
Prof.ª Dr.ª Maria Aparecida José de Oliveira, Universidade Federal da Bahia  
Prof.ª Dr.ª Maria do Céu Caetano, Universidade Nova de Lisboa, Portugal  
Prof.ª Dr.ª Maria do Socorro Saraiva Pinheiro, Universidade Federal do Maranhão  
Prof.ª Dr.ª Mauriceia Silva de Paula Vieira, Universidade Federal de Lavras  
Prof.ª Dr.ª Odara Horta Boscolo, Universidade Federal Fluminense  
Prof.ª Dr.ª Patrícia Vasconcelos Almeida, Universidade Federal de Lavras  
Prof. Dr. Rodrigo Marques de Almeida Guerra, Universidade Federal do Pará  
Prof. Dr. Sergio Bitencourt Araújo Barros, Universidade Federal do Piauí  
Prof. Dr. Sérgio Luiz do Amaral Moretti, Universidade Federal de Uberlândia  
Prof. Dr. Turpo Gebera Osbaldo Washington, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Peru  
Prof. Dr. Valter Machado da Fonseca, Universidade Federal de Viçosa  
Prof.ª Dr.ª Vanessa Bordin Viera, Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. Wilson Noé Garcés Aguilar, Corporación Universitaria Autónoma del Cauca, Colômbia

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)**

C569 Ciência e tecnologia [recurso eletrônico] : estudos sobre as propriedades, processamento e produção de materiais / Organizador Sergio Bitencourt Araújo Barros. – Curitiba, PR: Artemis, 2020.

Formato: PDF  
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader  
Modo de acesso: World Wide Web  
Inclui bibliografia  
Edição bilíngue  
ISBN 978-65-87396-18-7  
DOI 10.37572/EdArt\_187261020

1. Materiais – Ciência e tecnologia. 2. Química verde. 3. Sustentabilidade. I. Barros, Sergio Bitencourt Araújo.

CDD 577.14

**Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422**



2020

## APRESENTAÇÃO

A coletânea intitulada “**Ciência e Tecnologia: Estudos sobre as Propriedades, Processamento e Produção de Materiais**” contempla resultados de pesquisas na área de química da matéria condensada, envolvendo conceitos de Química Verde, sustentabilidade e tecnologia.

A obra é iniciada com capítulos que versam sobre desenvolvimento de materiais sustentáveis e suas aplicações, como o uso de rejeitos de frutos aplicados como inibidores de corrosão de aço carbono, desenvolvimento de photocatalizadores eficientes na purificação de sistemas aquosos contaminados por corante, assim como uma minuciosa revisão sobre a ampla gama de microorganismos existentes no meio ambiente capaz de biodegradar uma grande variedade de polímeros. Nos capítulos seguintes são tratadas a otimização de sistemas e materiais que são normalmente usados em impressão 3D de objetos e na fabricação de dispositivos eletrônicos; a preparação de material cerâmico com grande potencial em aplicações odontológicas; o aproveitamento de finos de resíduos de minério de manganês pelo processo de pelotização e, finalmente, a utilização de resíduos de minério de manganês para obtenção de compósitos com matriz metálica de alumínio.

O livro tem como foco apresentar aos leitores diferentes aspectos de pesquisas e aplicações da química da matéria condensada e de suas áreas correlatas no desenvolvimento de materiais e tecnologias que incentivem a sustentabilidade e tecnologias.

As pesquisas que integram a obra são de grande valia para o meio acadêmico, fornecendo subsídios teóricos para futuras investigações científicas, podendo ser usados desde o ensino dos temas abordados, para o desenvolvimento de projetos de trabalhos de conclusão de curso e pesquisas, para a atualização do estado da arte na área de degradação de polímeros, tratamento de efluentes, dentre outros.

Aos autores da obra, quero parabenizar pela qualidade dos artigos e agradecer por disponibilizá-los aos leitores por meio da Editora Artemis. Aos leitores, convido a apreciarem e examinarem a obra “**Ciência e Tecnologia: Estudos sobre as Propriedades, Processamento e Produção de Materiais**”.

Enfim, desejo-lhes uma excelente leitura!

Prof. Dr. Sergio Bitencourt Araújo Barros

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>1</b>
ESTUDO DO SINERGISMO DO PÓ DA CASCA DE CACAU E MAMONA COMO INIBIDORES DE CORROSÃO PARA O AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO	
Lhaira Souza Barreto	
Thássia Félix de Almeida	
André de Mendonça Santos	
Fernando Cotting	
Franco Dani Rico Amado	
Vera Rosa Capelossi	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1872610201</b>	
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>13</b>
AUMENTO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA INDUZIDA POR FILMES HETEROESTRUTURADOS DE TiO <sub>2</sub> /Pt/SnO <sub>2</sub>	
Elias de Souza Monteiro Filho	
Glaucio de Oliveira Testoni	
Rafael Aparecido Ciola Amoresi	
Glauco Meireles Mascarenhas Morandi Lustosa	
João Paulo de Campos da Costa	
Marcelo Vianna Nogueira	
Miguel Ruiz	
Maria Aparecida Zaghete Bertochi	
Elson Longo da Silva	
Leinig Antonio Perazolli	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1872610202</b>	
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>31</b>
MICRORGANISMOS NA BIODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS EM MEIO AQUOSO	
Lhaira Souza Barreto	
Erika Emanuele Gomes da Silva	
Josiane Dantas Viana Barbosa	
Sara Horácio de Oliveira Maciel	
Yêda Medeiros Bastos de Almeida	
Glória Maria Vinhas	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1872610203</b>	
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>	<b>49</b>
ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E TÉRMICA DO PLA PROCESSADO POR MANUFATURA ADITIVA	
Felipe Lopes Fonseca da Silva	
Nirlei Santos de Lima	
Luciana Sgarbi Rossino	
Marcos Dorigão Manfrinato	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1872610204</b>	

**CAPÍTULO 5 .....** 62

ESTUDO DE SUPERFÍCIE E MORFOLÓGICO DE FILMES FINOS BASEADOS NO POLÍMERO SEMICONDUTOR CONJUGADO PBTTT-C14

José Enrique Eirez Izquierdo

Marco Roberto Cavallari

Marcelo Goncalves Honnicke

Fernando Josepetti Fonseca

**DOI 10.37572/EdArt\_1872610205**

**CAPÍTULO 6 .....** 75

ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DE DOIS SISTEMAS CERÂMICOS SINTERIZADOS DE 3Y-TZP

Fabíola Stahlke Prado

Cláudio Machado Junior

Renato Panegaci dos Santos

Alejandra Hortencia Miranda González

**DOI 10.37572/EdArt\_1872610206**

**CAPÍTULO 7 .....** 84

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE MINÉRIO DE MANGANÊS PARA OBTENÇÃO DE PELOTAS

Milton Teles Neto

Margarida Márcia Fernandes Lima

Rhelman Rossano Urzedo Queiroz

Rosa Malena Fernandes Lima

**DOI 10.37572/EdArt\_1872610207**

**CAPÍTULO 8 .....** 98

SINTERIZAÇÃO AO NATURAL DE COMPÓSITOS COM MATRIZ DE ALUMÍNIO REFORÇADOS COM 5%p, 10%p e 15%p DE RESÍDUOS DE MINÉRIO DE MANGANÊS

Margarida Márcia Fernandes Lima

Vítor Martins Incalado

Rhelman Rossano Urzedo Queiroz

Rosa Malena Fernandes Lima

**DOI 10.37572/EdArt\_1872610208**

**SOBRE O ORGANIZADOR .....** 118**ÍNDICE REMISSIVO.....** 119

# CAPÍTULO 1

## ESTUDO DO SINERGISMO DO PÓ DA CASCA DE CACAU E MAMONA COMO INIBIDORES DE CORROSÃO PARA O AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO

Data de submissão: 31/07/2020

Data de aceite: 15/10/2020

### Lhaira Souza Barreto

Universidade Federal de Pernambuco  
Recife – PE

<http://lattes.cnpq.br/6181792853510077>

### Thássia Félix de Almeida

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
São Paulo – SP

<http://lattes.cnpq.br/4313744901374219>

### André de Mendonça Santos

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Feira de Santana – BA

<http://lattes.cnpq.br/5242017905053481>

### Fernando Cotting

Universidade Federal de Minas Gerais  
Belo Horizonte – MG

<http://lattes.cnpq.br/3373558974232568>

### Franco Dani Rico Amado

Universidade Estadual de Santa Cruz  
Ilhéus – BA

<http://lattes.cnpq.br/3437088948218191>

### Vera Rosa Capelossi

Universidade Estadual de Santa Cruz  
Ilhéus – BA

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

**RESUMO:** A corrosão em superfícies metálicas é um fenômeno que gera problemas sociais, ambientais e econômicos, especialmente quando ocorre dentro do setor produtivo. Com o objetivo de minimizar os efeitos deste fenômeno, comumente empregam-se inibidores de corrosão nos sistemas a serem protegidos. Embora eficientes, a maioria dos inibidores são tóxicos, aumentando o custo do tratamento de efluentes. Dessa maneira, há uma incessante busca por substâncias que possuam propriedades inibitórias equivalentes aos inibidores tradicionais, mas que sejam ambientalmente amigáveis. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo estudar a eficiência do sinergismo do pó da casca de cacau e da mamona, como inibidores de corrosão para o aço carbono ASTM 1020 em solução ácida ( $\text{HCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ). A investigação foi realizada utilizando espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) como técnicas de caracterização química, eletroquímica e morfológica, respectivamente. Os resultados dos ensaios eletroquímicos uma eficiência inibitória máxima de 92,08%. As imagens do MEV, após o ensaio de perda de massa, revelaram a formação

de um filme na superfície da amostra que retarda a evolução do processo corrosivo ao longo do tempo. Com isso, conclui-se que o sinergismo da casca de cacau e mamona, em diferentes concentrações, aconteceu, observando-se um comportamento inibitório no aço carbono em meio ácido.

PALAVRAS-CHAVE: Inibidores de corrosão, EIE, Ensaios gravimétricos, Cacau e mamona.

## STUDY OF THE COCOA AND CASTOR BARK POWDER SYNERGISM AS CORROSION INHIBITORS FOR CARBON STEEL IN ACIDIC MEDIUM

**ABSTRACT:** Corrosion on metallic surfaces is a phenomenon that creates social, environmental and economic problems, especially when it occurs within the productive sector. In order to minimize the effects of this phenomenon, corrosion inhibitors are commonly used in the systems to be protected. Although effective, most inhibitors are toxic, increasing the cost of treating effluents. Thus, there is an incessant search for substances that have inhibitory properties equivalent to traditional inhibitors, but that are environmentally friendly. Therefore, this work aims to study the efficiency of the synergism of cocoa powder and castor beans, as corrosion inhibitors for ASTM 1020 carbon steel in acidic solution ( $\text{HCl } 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$ ). The investigation was carried out using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM) as chemical, electrochemical and morphological characterization techniques, respectively. The results of the electrochemical tests showed a maximum inhibitory efficiency of 92.08%. The SEM images, after the mass loss test, revealed the formation of a film on the sample surface that slows down the evolution of the corrosive process over time. With that, it is concluded that the synergism of the cocoa and castor beans, in different concentrations, occurred, observing an inhibitory behavior in the carbon steel in an acid medium.

**KEYWORDS:** Corrosion inhibitors, EIS, Gravimetric tests, Cocoa and Castor.

### 1 . INTRODUÇÃO

A corrosão é um dos principais problemas enfrentados pelas indústrias, ocasionando perda de material, contaminação e muitas vezes prejuízos financeiros. Um dos materiais que é mais afetado pelo desgaste corrosivo, devido suas condições de exposição, é o aço carbono. Porém, devido ao seu baixo custo e suas propriedades mecânicas, é amplamente utilizado na indústria automotiva e de construção civil (SASTRI, 2011). Diante disso, vários pesquisadores vêm investigando e reportando métodos de prevenir a ocorrência ou mitigar os efeitos do fenômeno corrosivo neste excelente material para a Engenharia. Os inibidores de corrosão são substâncias

que ao serem adicionadas em pequenas concentrações ao eletrólito, reduzem o efeito corrosivo no sistema, protegendo assim a superfície metálica. Geralmente os inibidores atuam por meio da adsorção na superfície, criando uma camada protetora que reduz a troca de cargas entre eletrólito e superfície. A maioria dos inibidores utilizados é de origem sintética, e como tal podem acarretar problemas no seu uso no que diz respeito a efeitos tanto ao meio ambiente quanto a seres humanos (QURAISH et al., 2001; MOBIN et al., 2018). Uma estratégia que vem sendo estudada é a utilização de inibidores de corrosão de origem vegetal, que consigam combater o ataque corrosivo ao passo que não prejudiquem o meio ambiente. Trabalhos reportam que a maioria dessas substâncias tem em sua composição flavonóides, alcalóides, polifenóis e outros componentes orgânicos que possuem nitrogênio, oxigênio e enxofre em sua composição, os quais auxiliam no processo de adsorção (ZOLTOWSKI, 1998; KRISHNEGOWDA, 2013; SAVIOUR et al., 2019).

Na literatura é possível verificar exemplos de trabalhos reportados na área de inibidores de corrosão de origem vegetal, *Tagetes erecta* (Mourya et al., 2014); *Salvia officinalis* (RODRIGUEZ-TORRES et al., 2015); *Hibiscus sabdariffa*(NAZEER et al., 2015); *Plectranthus amboinicus* (ANUPAMA et al., 2017); *Allium sativum*. L. (BARRETO et al., 2017); *Ginkgo* (QIANG, et al., 2018) *Elaeis guineensis* Jacq. (SANTOS et al., 2020).

O cacau e a mamona já se mostraram como efetivos inibidores de corrosão (PERIÑÁN et al., 2016; BARRETO et al., 2018; SANTOS et al., 2017). Ambos são frutos de grande utilização no estado da Bahia, fazendo parte da cultura agronômica local. Dessa forma, também são responsáveis por uma grande quantidade de rejeitos que em sua maioria são utilizados como adubo orgânico e geradores de energia por meio da queima. A utilização como inibidores de corrosão possibilita uma diversificação na cadeia dos produtos e geração de renda, uma vez que os resíduos podem ser reaproveitados.

Assim, o objetivo deste trabalho é investigar o sinergismo entre o pó da casca da mamona e o pó do cacau para verificar que eles atuam como inibidores de corrosão ao aço ASTM 1020 em meio de ácido clorídrico  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

## 2. METODOLOGIA

As amostras de aço carbono ASTM 1020 foram utilizadas para avaliar a resistência a corrosão, as amostras foram cortadas nas dimensões de 20 x 20 x 8 mm e a tratadas superficialmente com lixas d'água de granulometria 80, 120, 320, 400, 600 e 1200, progressivamente e depois lavadas com água destilada, álcool etílico e acetona, por fim foram secas com uma corrente de ar quente.

Inicialmente, as cascas da mamona e do cacau foram lavadas em água corrente e secas em estufa a 70 °C por 24 h. Para reduzir a granulometria, o material seco foi triturado em moinho de facas e o produto da moagem foi separado utilizando agitador eletromagnético por 15 min em um sistema de peneiras Tyler, o resultado desse processo foi um pó de granulometria de 170 mesh. Os testes de corrosão e eletroquímicos foram realizados com concentrações diferentes do pó da casca do cacau e com o pó da casca da mamona adicionadas ao eletrólito: 0,33 g.L<sup>-1</sup> mamona + 0,78 g.L<sup>-1</sup> cacau, 0,78 g.L<sup>-1</sup> mamona + 0,33 g.L<sup>-1</sup> cacau, 1,11 g.L<sup>-1</sup> mamona + 1,11 g.L<sup>-1</sup> cacau. Essa concentrações foram definidas de acordo com a metodologia descrita por BARRETO et al., 2018 e SANTOS et al., 2017 e o ponto ótimo da concentração obtido para a casca de cacau (BARRETO, et al., 2018).

As análises por espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidas na faixa média de comprimento de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> a uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, utilizando um espectrômetro Thermo Scientific TM Nicolet TM is10. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicada, à temperatura ambiente, em meio aerado e, em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo um eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl<sub>SAT</sub>, um contra eletrodo de titânio revestido de ródio e o aço carbono como eletrodo de trabalho, com área exposta de 1 cm<sup>2</sup>, sendo o eletrólito uma solução aquosa de HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> com e sem diferentes quantidades do pó das substâncias .Os dados foram obtidos num potenciómetro / galvanostato Metrohm Autolab, modelo PGSTAT302N, com módulo de impedância, através do software NOVA 1.11.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados no potencial de circuito aberto (OCP), após estabilização em 90 min, no intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz com 10 pontos/década e amplitude de perturbação de 10 mV (rms). As curvas de polarização anódica ( 30 mVvs OCP a + 250 mVvs OCP) e catódica (+ 30 mVvs OCP a – 250 mVvs OCP) foram obtidas com eletrodos de trabalho diferentes, ambas com velocidade de varredura de 0,5 mV.s<sup>-1</sup>.

A morfologia da superfície das amostras com e sem a presença de inibidor, após 2h de imersão, foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de MEV foram obtidas num microscópio QUANTA 250 F.

Todos os ensaios deste trabalho foram realizados em triplicata.

### 3 . RESULTADOS E DISCUSSÃO

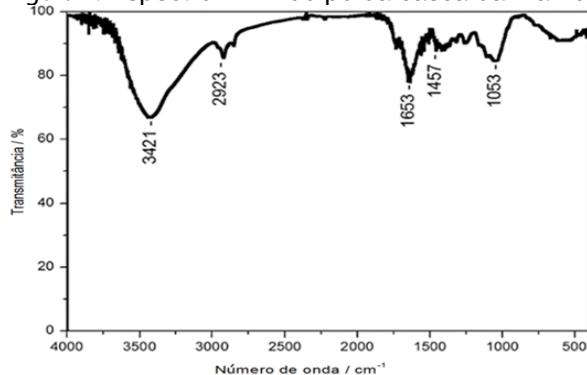
#### 3.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Estudos espectrais do FTIR foram realizados para determinar os grupos funcionais presentes no pó da casca da mamona e no pó da casca do cacau.

### 3.1.1 FTIR da casca da Mamona

A figura 1 apresenta o espectro FTIR da casca da mamona, em 3421 cm<sup>-1</sup>, o estiramento característico de ligação O-H e/ou NH como as existentes em grupos fenólicos (ALANEME et al., 2015; GARAI et al., 2012). Em 2923 cm<sup>-1</sup> o estiramento de ligação entre carbono sp<sup>3</sup> com hidrogênio (C-H), presente nos ácidos graxos (saturados e insaturados) e carotenos. Já a banda de 1653 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao modo de alongamento do grupo carbonila CN ou C = O dos carboxilatos, pois ácidos carboxílicos insaturados (ácidos ricinoleico) estão presentes na composição da mamona (JI et al., 2016; SANTOS et al. 2017). A banda de absorção em 1457 cm<sup>-1</sup> corresponde a deformação de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> alifático (JI et al., 2016). Finalmente, o grupo funcional CO pode ser identificado na banda em 1053 cm<sup>-1</sup> (PRABAKARAN et al., 2016). Essas regiões também foram observadas por Santos et al., 2017.

Figura 1: Espectro FTIR do pó da casca da mamona.



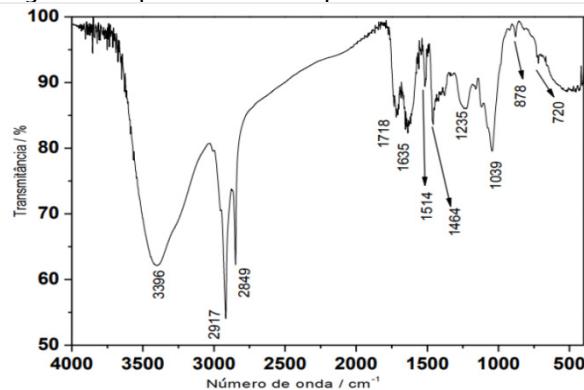
### 3.1.2 FTIR da casca do cacau

O espectro FTIR da casca do cacau é mostrado na Figura 2, na banda 3396 cm<sup>-1</sup> é atribuído à deformação axial de O-H. Segundo Rani et al., (2011), grupos OH formam fortes ligações com o hidrogênio presente na superfície dos metais, formando complexos que bloqueiam ânodos gerados nas superfícies metálicas quando estão em contato com eletrólitos, retardando assim, a dissolução do metal.

Na região entre 2917-2849 cm<sup>-1</sup> é possível verificar a presença de duas bandas estreitas atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H dos grupos CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> e CH, conforme também observado por Barreto et al (2018).

A banda na região de 1718 cm<sup>-1</sup> é proveniente do grupo carbonila (C=O), enquanto a banda em 1635 cm<sup>-1</sup> pode estar associada às ligações duplas C=C ou C=N. Além disso, faixas específicas atribuídas a compostos contendo nitrogênio foram detectadas a 1514 cm<sup>-1</sup> (C=N) e a 720 cm<sup>-1</sup> (NH<sub>3</sub>). De acordo com Rocha et al. (2014) e Zucchi et al., (1985), a presença de compostos orgânicos que contém átomos de nitrogênio, oxigênio, enxofre e ligações duplas ou triplas facilitam a sua adsorção sobre superfícies metálicas, bloqueando áreas ativas da superfície do metal devido a suas propriedades antioxidantes.

Figura 2: Espectro FTIR do pó da casca do cacau.



Além disso, tem-se a banda em  $1464\text{ cm}^{-1}$  associada às vibrações das duplas ligações C=C presentes em anéis aromáticos, os quais podem adsorver na superfície do aço, formando uma camada protetora, promovendo a redução das reações entre o meio corrosivo e o metal (NWIGBO, et al., 2012; RANI et al., 2011).

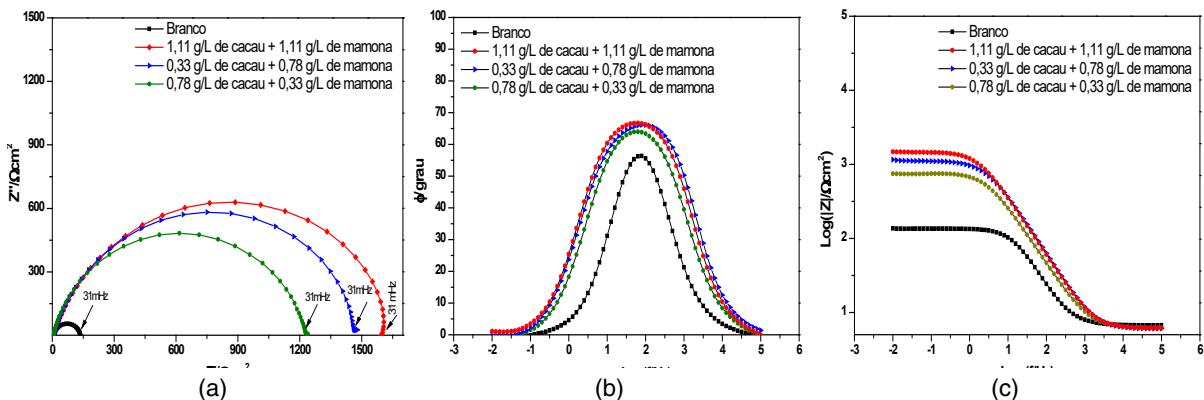
A caracterização química do pó da casca da mamona e do pó da casca do cacau por FTIR (Fig. 1 e 2) revelou a presença de bandas, cujas funcionalidades podem atuar como inibidores de corrosão (OGUIZE et al., 2004; RANI et al., 2011; ROCHA et al. 2014; ALANEME et al., 2015).

### 3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

Os diagramas de EIE (Fig 3) mostram o comportamento do aço ASTM 1020 na ausência e na presença das diferentes combinações de sinergismo do pó da casca da mamona e da casca do cacau.

A partir da sobreposição dos gráficos de Nyquist, com o objetivo de comparar a eficiência da inibição da corrosão nas diferentes concentrações do sinergismo da casca da mamona com a casca do cacau (Fig 3a), foi possível observar a ocorrência do arco capacitivo achatado, cujo o diâmetro é sempre maior na presença dos inibidores em relação ao ensaio branco, indicando atividade anticorrosiva, pois os inibidores formam uma película protetora na interface metal-solução. Comportamento similar foi observado em outros trabalhos na literatura (PERIÑÁN et al., 2016; SANTOS, et al., 2017; BARRETO, et al., 2018, SANTOS, et al. 2020).

Figura 3: Diagrama de Nyquist (a), Bode angula de fase (b) e Bode módulo de Z (c), do aço carbono ASTM 1020 em solução de HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> na ausência e na presença de diferentes quantidades do pó da casca da mamona e casca do cacau.

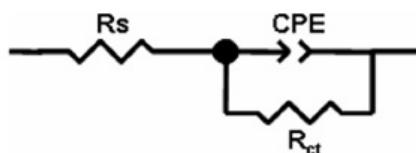


O maior arco capacitivo obtido foi com a concentração sinérgica de 1,11 g.L<sup>-1</sup> de mamona e de cacau. Indicando que há um efeito sinérgico do pó da casca do cacau com a casca da mamona. O diagrama de Bode figura 3b e 3c apresentam os valores de ângulo de fase e módulo de impedância.

Com o aumento da concentração do inibidor na solução, os valores do ângulo de fase (Figura 3b) e do logaritmo do módulo de impedância (Figura 3c) também aumentam. Esses valores indicam a adsorção do inibidor no substrato, devido ao surgimento de uma camada barreira na interface metal/eletrolito retardando a evolução do processo corrosivo do metal (MOURYA et al., 2014). Dessa forma, os melhores resultados quanto à inibição à corrosão foram observados para a casca da mamona a 1,11 g.L<sup>-1</sup>. No diagrama de ângulo de fase (Figura 3b) é visível a presença de uma constante de fase mostrando em altas frequências a resposta do inibidor e em baixas frequências da interface substrato/eletrolito (MARKHALI et al., 2014).

Os parâmetros de impedância foram ajustados utilizando o circuito elétrico equivalente. O modelo proposto (Figura 4) está de acordo com outros encontrados na literatura de inibidores naturais (KHADOM et al., 2018; SOBHI et al., 2014). No circuito (Fig. 4),  $R_{ct}$  representa a resistência a transferência de cargas, CPE é o elemento constante de fase que representa a dupla camada elétrica para uma superfície não homogênea, ele é utilizado no lugar de um capacitor ideal para melhor ajuste, e  $R_s$  é relacionada a resistência da solução (GHAILANE et al., 2013).

Figura 4: Modelo de circuito elétrico equivalente.



A impedância do CPE pode ser calculada pela Equação 1, na qual Q é a constante CPE e  $\alpha$  é o fator de dispersão, e as outras variáveis possuem seus significados usuais. Para  $\alpha = 1$ , Q se comporta como um capacitor puro,  $\alpha = 0.5$  é obtido quando um processo de difusão controlada ocorre ou quando o eletrodo é poroso, entretanto para  $0.5 < \alpha < 1.0$  o desvio de um comportamento de capacitor ideal é atribuído as heterogeneidades da superfície do eletrodo ou a uma não homogeneidade na distribuição de corrente na superfície (de LEVIE, 1964; FAUSTIN et al., 2015).

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (1)$$

A eficiência inibitória contra corrosão (IE%) é calculada pela Equação 2, onde  $R_{CT_{INB}}$  e  $R_{CTco}$  são as resistências a transferência de cargas na presença e na ausência de inibidor, respectivamente. Tabela 1 apresenta os resultados do ajuste de circuito equivalente.

$$IE\% = \frac{R_{CT_{inb}} - R_{CTco}}{R_{CT_{inb}}} \times 100 \quad (2)$$

Tabela 1: Parâmetros de impedância do aço carbono ASTM 1020 em solução de HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> na ausência e na presença de diferentes quantidades do pó da casca da mamona e casca do cacau

Concentração (g/L)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	CPE ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2\text{s}$ )	Eficiência (%)
Branco	6,1	131,1	$1,7 \times 10^{-4}$	
0,78 g/L cacau +0,33 g/L mamona	6,0	1221	$6,1 \times 10^{-5}$	89,26%
0,33 g/L cacau +0,78 g/L mamona	5,9	1494	$8,24 \times 10^{-5}$	91,22%
1,11 g/L cacau e 1,11 g/L mamona	6,1	1655	$7,0 \times 10^{-5}$	92,08%

Observando a Tabela 1, verifica-se um aumento nos valores de  $R_{ct}$  atingindo o máximo para concentração de 1,1 g.L<sup>-1</sup> de ambos inibidores em sinergismo, por outro lado os valores de CPE decrescem. A variação de  $R_{ct}$  indica a formação de uma camada de moléculas do inibidor adsorvida na superfície do substrato, substituindo as moléculas de água, formando assim um filme protetor na superfície (CHEVALIER et al, 2014).

De acordo com Helmholtz o modelo de capacitância da dupla camada elétrica é dado pela Equação3:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d} \quad (3)$$

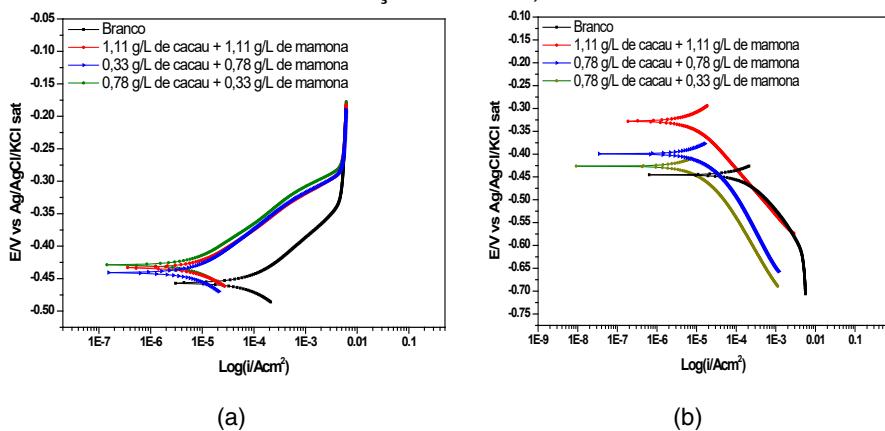
Onde é a espessura da dupla camada, é a constante dielétrica do meio e  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo. O processo de adsorção pode decrescer a capacitância elétrica, acarretando decréscimo dos valores de CPE e aumento de  $R_{ct}$  (Tabela 1). Esse fenômeno acontece devido ao decréscimo da constante dielétrica local consequência da substituição de moléculas de água e/ou íons cloro pelas moléculas do inibidor na superfície do substrato. Outra razão pode ser devido ao tamanho maior das moléculas orgânicas com atividade inibitória, o que aumenta a espessura da dupla camada. Essas duas justificativas podem contribuir para aumentar à resistência a corrosão (SAHA et al., 2015).

Todos os valores de eficiência superam os valores de 80%. A literatura clássica reporta que um valor de eficiência superior a 70% permite classificar o inibidor como eficiência, o que acontece para todas as condições estudadas (UHLIG, 1971).

### 3.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICAS

As curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas para estudar o comportamento do inibidor no aço carbono 1020 em solução de HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, verificando se o mesmo atua como inibidor misto, anódico ou catódico. As curvas foram obtidas após 110 min de imersão em solução de HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> com e sem a presença do inibidor e são apresentadas nas Figura5.

Figura 5: Curvas de polarização anódicas (a) e catódicas(b) obtidas para o aço carbono após 110 min de imersão em solução de HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> com e sem inibidor.

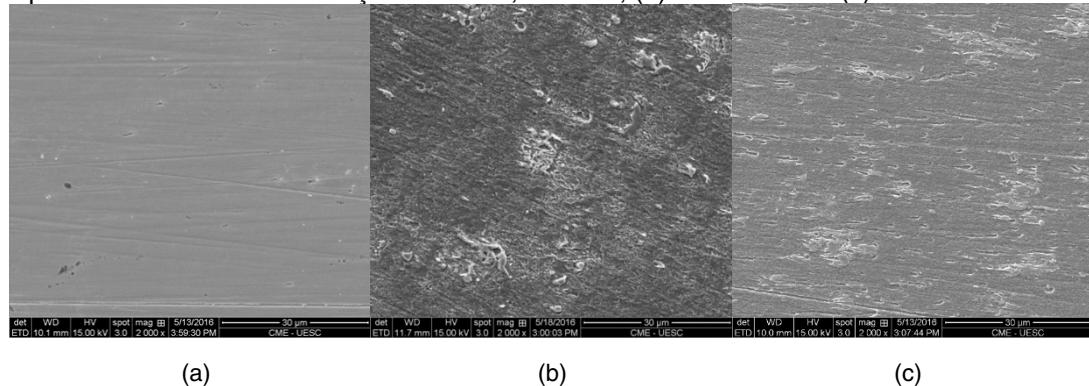


Observando as curvas de polarização da Figura5, nota-se que o potencial de corrosão para as curvas anódicas (Fig. 5a), se desloca para valores maiores para as amostras com inibidor, se comparado à amostra sem inibidor. As densidades de corrente anódicas são menores para as amostras com inibidor do que para a amostra sem inibidor (Fig 5a), revelando o comportamento anódico dos inibidores. Já as densidades de corrente catódicas (Fig.5b) para as amostras com inibidores são menores que da amostra sem inibidor. Os resultados corroboram com a literatura, Barreto et al. 2018 e Almeida 2017, estudaram a atividade anticorrosiva de um resíduo, sendo que nesses estudos, o inibidor avaliado foi a casca do fruto do cacau e, para esse caso, também observaram um comportamento anódico para o inibidor.

### 3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os resultados do MEV são apresentados na Figura 6, para a situação antes da imersão (6-a), após 2 horas de imersão em solução de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> sem inibidor (6-b), e com a presença dos dois em sinergismo (6-c). O aço ASTM 1020 é apresentado na Figura 6-a, antes da imersão, são visíveis as ranhuras provenientes do processo de lixamento. É possível observar que a superfície da Figura 6-b está bem atacada após 2 h de imersão em solução sem inibidor, com produtos de corrosão distribuídos caracterizando uma corrosão generalizada. A figura 6-c mostra uma superfície mais homogênea o que corrobora com os resultados dos ensaios eletroquímicos, que apresentaram mais eficiência inibitória. A figura 6-c em comparação com a 6-b mostra menos fragmentos que indiquem ataque corrosivo.

Figura 6: Imagens de MEV obtidas para as amostras de aço carbono (a) antes da imersão, e após 2 h de imersão em solução de HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, (b) sem inibidor (c) mamona e cacau.



#### 4 . CONCLUSÕES

Analisando os resultados, foi possível concluir que o pó da casca do cacau e o pó da casca da mamona apresentaram um potencial para serem utilizados como inibidores de corrosão para o aço carbono ASTM 1020 em solução de HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>.

Na análise química por FTIR foram encontrados espectros que indicaram a presença de espécies que são encontradas em inibidores de corrosão, como átomos de oxigênio, nitrogênio e grupos de anéis aromáticos. E que provavelmente adsorvem a superfície da amostra explicando as propriedades inibidoras.

Através dos diagramas de impedância, verificou-se que o aumento da concentração do inibidor na solução proporcionou aumento no diâmetro do semicírculo no diagrama de Nyquist, além de aumentar os valores do ângulo de fase e logaritmo do módulo de impedância, demonstrando que os inibidores podem retardar a corrosão da amostra.

As imagens do MEV, após os ensaios gravimétricos, revelaram a formação de um filme na superfície da amostra que reduz a evolução do processo corrosivo, o que corrobora com os resultados dos ensaios eletroquímicos que apresentaram uma maior eficiência inibitória.

#### REFERÊNCIAS

ALANEME, K. K.; DARAMOLA, Y. S.; OLUSEGUN, S. J.; AFOLABI, A. S. Corrosion Inhibition and Adsorption Characteristics of Rice Husk Extracts on Mild Steel Immersed in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl Solutions. International Journal of Electrochemical Science, v. 10, p. 3553-3567, 2015.

ALMEIDA, M. A. I. Investigação da resistência à corrosão do aço AISI 1020 em meio ácido na presença de tiosemicarbazonas, extratos vegetais e suas formulações. Tese. Seropédia: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. 2017.

ANUPAMA, K. K.; RAMYA, K.; JOSEPH, A. Electrochemical measurements and theoretical calculations on the inhibitive interaction of Plectranthus amboinicus leaf extract with mild steel in hydrochloric acid, Measurement 95:297-305. 2017.

BARRETO, L. S.; TOKUMOTO, M. S.; GUEDES, I. C.; DE MELO, H. G.; AMADO, F. D. R.; CAPELOSSI, V. R. Study and assessment of the Efficiency of the Cocoa Bark Extracted from the Theobroma Cacao as an Inhibitor of the Corrosion of Carbon Steel in Substitution of Benzotriazole. *Materials Research.* vol. 22. p. 1517-7076, 2018.

BARRETO, L. S.; TOKUMOTO, M. S.; GUEDES, I. C.; DE MELO, H. G.; AMADO, F. D. R.; CAPELOSSI, V. R. Evaluation of the anticorrosion performance of peel garlic extract as corrosion inhibitor for ASTM 1020 carbon steel in acidic solution. *Revista Matéria.*, vol. 22, p. 11852, 2017.

BENAHMED, M.; DJEDDI, N.; AKKAL, S.; LAOUAR, H. *Saccocalyx satureioides* as corrosion inhibitor for carbon steel in acid solution. *Int J of Ind Chem* 7:109-120, 2016.

DE LEVIE R. On porous electrodes in electrolyte solutions: I *Electrochimica Acta*, 9:1231-1245. 1964.

FAUSTIN, M.; MACIUK, A.; SALVIN, P.; ROSS, C.; LEBRINI, M. Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1M hydrochloric acid: *Electrochim. and phytochem. studies. Corrosion Sci* 92:287–300. 2015.

GARAI, S.; GARAI, S.; JAISANKAR, P. A comprehensive study on crude methanolic extract of *Artemisia pallens* (Asteraceae) and its active component 82 as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution, *Corrosion Science*. 2012; 60, pp. 193-204. 2016.

GHAILANE, T.; BALKHMIMA, R. A.; GHAILANE, R.; SOUIZI, A.; TOUIR, R.; EBNTOUHAMI, M.; MARAKCHI, K.; KOMIHA, N. Experimental and theoretical studies for mild steel corrosion inhibition in 1 M HCl by two new benzothiazine derivatives. *Corros Sci.* 76:317–324. 2013.

JI, G.; DWIVEDI, P.; SUNDARAM, S.; PRAKASH, R. Aqueous extract of *Argemone mexicana* roots for effective protection of mild steel in an HCl environment. *Research on Chemical Intermediates.* 42(2):439-459. 2016. DOI: 10.1007/s11164-015-2029-y.

KHADOM, A. A.; ABD, A. N.; AHMED, N. A. Xanthium strumarium leaves extracts as a friendly corrosion inhibitor of low carbon steel in hydrochloric acid: Kinects and mathematical studies. *South African J of Chem Eng* 2018;25:13-21.

KRISHNEGOWDA, P. M. *Acalypha torta* Leaf Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Ind & Eng Chem Res* 52:722-728. 2013.

MARKHALI, B.P.; NADERI, R.; SAYEBANI, M.; MAHDAVIAN, M.; Corrosion inhibition of some azole derivatives on carbon steel in hydrochloric acid solution. *Anti-Corrosion Methods and Materials.* 61(4):300-306. 2014.

MOBIN, M.; BASIK, M.; ASLAM, J. *Boswellia serrata* gum as highly efficient as sustainable corrosion inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl solution: Experimental and DFT studies, *J of Mol Liq* 263:174-186. 2018.

MOURYA, P.; BANERJEE, S.; SINGH, M. M. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor, *Corros Sci* 85:352-363. 2014.

NAZEER, A. A.; SHALABI, K.; FOUDA, A. A. Corrosion inhibition of carbon steel by Roselle extract in hydrochloric acid solution: Electrochemical and Surface study, *Res on Chem Intermed* 41:4833-4850. 2015.

NWIGBO, S. C.; OKAFOR, V.N.; OKEWALE, A.O. Comparative Study of *Elaeis Guiniensis* Exudates (Palm Wine) as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic and Basic Solutions. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, v. 4, p. 1035-1039, 2012.

OGUIZE, E. E.; OKOLUE, B. N.; OGUKWE, C.E.; ONUCHUKWU, A.I. Studies on the inhibitive action of methylene blue dye on aluminium corrosion in KOH solution. *Journal of Corrosion Science and Technology*. 2004;1:88-91. 2004.

PERIÑÁN, D. E. P. et al. Evaluation of theobroma cacao pod husk extracts as corrosion inhibitor for carbon steel. *Ciênc. Tecnología y Futuro*, v.6, p. 147-156, jun. 2016.

PRABAKARAN, M.; KIM, S. H.; HEMAPRIYA, V.; CHUNG, I. M. *Tragia plukenetii* extract as an eco-friendly inhibitor for mild steel corrosion in HCl 1 M acidic medium. *Research on Chemical Intermediates*. 42(4):3703-3719.2016. DOI: 10.1007/s11164-015-2240-x.

QIANG, Y.; ZHANG, S.; TAN, B.; CHEN, S. Evaluantion of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution. *Corrosion Science*. v. 133, p.6-16. 2018.

QURAISHI, M.A.; SARDAR, R.; JAMAL, D. *Neolamarckia cadamba* alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl media, *Mater Chem and Phys* 71:309, 2001.

RANI, A. B. E.; BASU B. B. J. Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An Overview. *International Journal of Corrosion*, v. 12, p. 1-15, 2011.

ROCHA, J.C.; GOMES, J. A. C. P.; D'ELIA, E. Aqueous Extracts of Mango and Orange Peel as Green Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Materials Research*, São Carlos, v. 17, p. 1581-1587, Nov. 2014.

RODRÍGUEZ-TORRES, A.; VALLADARES-CISNEROS, M. G.; GONZALES-RODRÍGUEZ, J. G. Use of *Salvia Officinalis*s Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Media, *Int J of Electrochem Sci* 10:4053-4067. 2015.

SAHA, S. K.; DUTTA, A.; GHOSH, P.; SUKUL, D.; BANERJEE, P. Adsorption and corrosion inhibition effect of Schiff base molecules on the mild steel surface in 1 M HCl medium: a combined experimental and theoretical approach. *Phys Chem Chem Phys*. 17:5679-5690. 2015.

SANTOS, A. M.; ALMEIDA, T. F.; COTTING, F.; AOKI, I. V.; DE MELO, H. G.; CAPELOSSI, V. R. Evaluation of Castor Bark Powder as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Media. *Mater Res* ;20:492-505. 2017.

SASTRI, V. S. *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*. Wiley Series in Corrosion. 2011.

SAVIOUR, A. U.; MOSES, M. S.; IME, B. O.; RAMI, K. S. A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v.76, p. 91-115, 2019.

SOBHI, M.; EL-NOAWANY, H. H.; EL-ETRE, A. Y. Inhibition of Carbon Steel corrosion in Acid medium in by *Eruca sativa* Extract. *J of Basic and Environ Sci*; 1:164–173. 2014.

UHLIG, H. H. *Corrosion and Corrosion Control*. John Wiley: New York. 1971.

ZOLTOWSKI, P. On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. *Electroanalytical Chemistry*. v.443, p. 149.1998.

ZUCCHI, F; OMAR, I.H. Plant extracts as corrosion inhibitors of mild steel in HCl solutions. *Surface Technology*. 24(4):391-399. 1985.

# CAPÍTULO 2

## AUMENTO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA INDUZIDA POR FILMES HETEROESTRUTURADOS DE $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{SnO}_2$

Data de submissão: 25/08/2020

Data de aceite: 15/10/2020

**Elias de Souza Monteiro Filho**  
Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química de Araraquara – SP  
<http://lattes.cnpq.br/8345369170292667>  
<https://orcid.org/0000-0003-1299-0956>

**Glaucio de Oliveira Testoni**  
Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química de Araraquara – SP

**Rafael Aparecido Ciola Amoresi**  
Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química de Araraquara – SP  
<http://lattes.cnpq.br/8707282182865970>

**Glauco Meireles Mascarenhas  
Morandi Lustosa**  
Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química de Araraquara – SP  
<http://lattes.cnpq.br/1197348944362139>  
<https://orcid.org/0000-0002-5069-4544>

**João Paulo de Campos da Costa**  
Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química de Araraquara – SP  
<http://lattes.cnpq.br/8858936007411264>  
<https://orcid.org/0000-0002-7366-6829>

**Marcelo Vianna Nogueira**  
Universidade Estadual Paulista, Instituto  
de Química de Araraquara – SP <http://lattes.cnpq.br/4045322928232266>

**Miguel Ruiz**  
Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química de Araraquara – SP  
<http://lattes.cnpq.br/7875454594123419>

**Maria Aparecida Zaghete Bertochi**  
Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química de Araraquara – SP  
<http://lattes.cnpq.br/3233942511496583>

**Elson Longo da Silva**  
Universidade Federal de São Carlos  
<http://lattes.cnpq.br/9848311210578810>

**Leinig Antonio Perazolli**  
Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química de Araraquara – SP  
<http://lattes.cnpq.br/3822723627284619>  
<https://orcid.org/0000-0003-1153-2742>

**RESUMO:** Neste trabalho, a atividade fotocatalítica na descoloração do azul de metileno (MB) em solução foi aumentada intercalando uma camada de Pt entre  $\text{SnO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  semicondutores, que produziram uma heteroestrutura do tipo  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$  usada.

Os filmes porosos e a camada de platina foram obtidos por deposição eletroforética e DC Sputtering, respectivamente, e ambos foram caracterizados morfológica e estruturalmente por FE-SEM e XRD. Os filmes com a intercamada de Pt foram avaliados quanto à atividade fotocatalítica por meio da exposição à luz ultravioleta. Um aumento na eficiência de 22% foi obtido para esses filmes em comparação com aqueles sem deposição de platina. Estudos de reaproveitamento dos filmes apontaram alta eficiência e recuperação do photocatalisador, tornando a metodologia favorável para a construção de reatores fotocatalíticos de leito fixo. Uma proposta associada com o mecanismo é discutida neste trabalho em termos da diferença na barreira Schottky entre os semicondutores e o ciclo de transferência e captura de elétrons. Esses são fatores fundamentais para impulsionar a eficiência fotocatalítica.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatalise, dióxido de titânio, dopagem, Azul de Metileno.

## INCREASED PHOTOCATALYTIC ACTIVITY INDUCED BY $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{SnO}_2$ HETEROSTRUCTURED FILMS

**ABSTRACT:** In this work, a high photocatalytic activity was attained by intercalating a Pt layer between  $\text{SnO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  semiconductors, which yielded a  $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{SnO}_2$  - type heterostructure used in the discoloration of blue methylene (MB) solution. The porous films and platinum layer were obtained by electrophoretic deposition and DC Sputtering, respectively, and were both characterized morphologically and structurally by FE-SEM and XRD. The films with the Pt interlayer were evaluated by photocatalytic activity through exposure to UV light. An increase in efficiency of 22% was obtained for these films compared to those without platinum deposition. Studies on the reutilization of the films pointed out high efficiency and recovery of the photocatalyst, rendering the methodology favourable for the construction of fixed bed photocatalytic reactors. A proposal associated with the mechanism is discussed in this work in terms of the difference in Schottky barrier between the semiconductors and the electrons transfer and trapping cycle. These are fundamental factors for boosting photocatalytic efficiency;

**KEYWORDS:** Photocatalysis, titanium dioxide, doping, methylene blue.

### 1 . INTRODUÇÃO

A poluição ambiental se tornou um dos maiores desafios de nosso tempo, com suas consequências imensuráveis para as criaturas vivas que transcendem as fronteiras geográficas. Uma das principais preocupações que merecem atenção especial é a escassez iminente de recursos hídricos decorrente do crescimento populacional global acelerado e contínuo e o consequente aumento do consumo desses recursos limitados. Considerando as áreas onde o abastecimento de água não atende a demanda, o reuso da água é visto como uma alternativa adequada

para o enfrentamento dessa questão. Entre os principais poluentes que contribuem substancialmente para a degradação ambiental estão os efluentes urbanos e produtos químicos manufaturados em geral, incluindo pesticidas, corantes, lubrificantes, fertilizantes e detergentes [1,2]. A necessidade de tecnologias sustentáveis mais eficientes e menos onerosas para o tratamento de efluentes e para o controle da poluição ambiental tornou-se essencialmente uma questão de grande relevância. Corantes orgânicos sintéticos com genotoxicidade, mutagênicos e potencial carcinogênico têm sido amplamente estudados devido aos efeitos indesejáveis de sua exposição à biota. Devido à sua natureza, quando esses corantes são lançados na água do efluente, eles são altamente detectáveis, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm, causando uma mudança marcante na cor dos rios [3,4].

Um dos processos alternativos empregados no tratamento de água é a fotocatalise heterogênea. Este processo atende adequadamente aos parâmetros de qualidade definidos e pode ser claramente considerado uma tecnologia limpa, uma vez que não há formação de produtos sólidos como lodo nos processos de tratamento biológico. Durante sua degradação, os compostos orgânicos não são apenas transferidos de fase, mas também são destruídos e convertidos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos; este é um tratamento bem conhecido que se baseia na geração de radicais OH $\bullet$  [5–7].

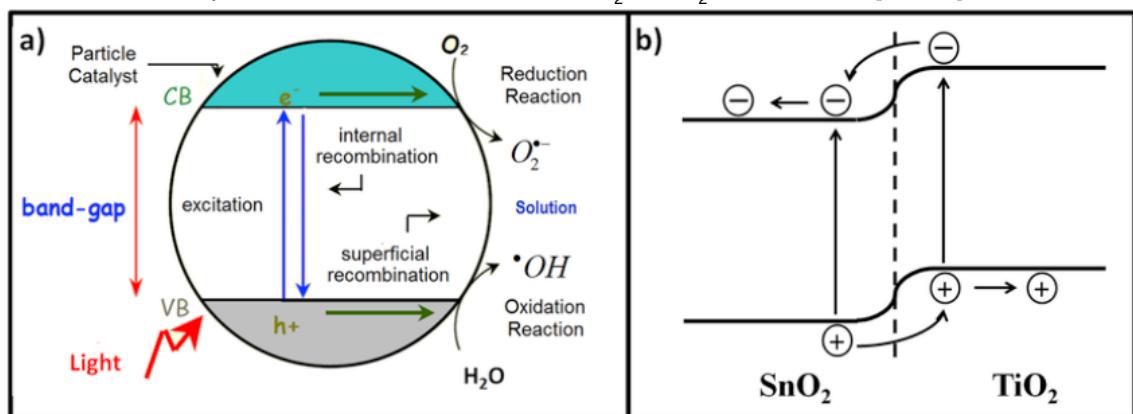
O processo fotocatalítico envolve essencialmente a ativação de semicondutores como TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> [8,9], ZnO [10], entre outros, através da incidência de luz solar ou luz artificial. Entre esses semicondutores, o TiO<sub>2</sub> tem atraído muita atenção devido às suas características adequadas. No entanto, devido às limitações intrínsecas deste semicondutor no que diz respeito ao seu desempenho fotocatalítico, muito foco tem sido colocado no estudo de heteroestruturas combinadas com outros semicondutores como o SnO<sub>2</sub> [11,12].

O semicondutor TiO<sub>2</sub> é foto ativado por meio da exposição à luz ultravioleta com energia equivalente à energia do bandgap, em torno de 3,2 eV. A luz excita os elétrons da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), levando ao surgimento de um buraco eletrônico ( $h^+$ ) na VB, que, em meio aquoso, promove a formação de radicais OH $\bullet$ . O elétron foto-excitado na CB pode ser capturado pelo oxigênio molecular adsorvido na superfície do semicondutor (O<sub>2</sub> (ads)), que é reduzido a radicais superóxido (O<sub>2</sub> $\bullet^-$ ). Ambos OH $\bullet$  e O<sub>2</sub> $\bullet^-$  são responsáveis pela oxidação de compostos orgânicos. O principal objetivo da realização de estudos fotocatalíticos é aumentar o tempo de recombinação de e $-$  / h $+$  (Fig. 1a) [13-15].

TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> são semicondutores com diferentes energias de bandgap. Quando esses semicondutores são obtidos como heteroestruturas e são submetidos à excitação de luz, percebe-se a ocorrência de uma transferência de carga dos

fotoelétrons gerados do  $\text{TiO}_2$  para o  $\text{SnO}_2$ . Isso leva a um aumento no tempo de recombinação, como pode ser observado no modelo proposto mostrado na Fig. 1b [16,17]. Yaan Cao [17] relatou ter produzido filmes heteroestruturados de  $\text{TiO}_2$  /  $\text{SnO}_2$  onde eles mostraram que quando os componentes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  dos catalisadores são acessíveis aos reagentes na superfície do catalisador, melhorias nas eficiências de degradação photocatalítica em comparação com as obtidas com  $\text{TiO}_2$  são observadas.

Figura 1: (a) Ativação de um semicondutor por absorção de radiação ultravioleta (adaptado de Ziolli et al., 1998 [13]). (b) Diagrama esquemático do processo de transferência de carga no duplo filme heteroestruturado de  $\text{TiO}_2$  /  $\text{SnO}_2$  em camadas [17, 37]



Para evitar a recombinação de cargas foto geradas, alguns dos métodos empregados incluem a formação de compósitos por meio da incorporação de alguns metais no semicondutor [18,19], misturas de óxidos comerciais incluindo  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{Ag}_2\text{O}$  [20], soluções sólidas de  $\text{Ti}_x\text{Sn}_x\text{O}_2$  [21], heterojunções como  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  /  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  /  $\text{ZnO}$  [22],  $\text{Cu}_2\text{O}$  /  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [23],  $\text{SnO}_2$  /  $\text{TiO}_2$  [24] e a decoração de semicondutores com nanopartículas metálicas [25]. Todos esses métodos foram relatados como tendo levado a um aumento na eficiência photocatalítica, proporcionando uma maior separação de carga e, consequentemente, maior disponibilidade de sítios ativos em comparação com o uso de  $\text{TiO}_2$  puro [26]. O uso de Pt metálico vem com muitos efeitos positivos subjacentes, incluindo o aumento na separação do par de buracos de elétrons ( $e^-$  /  $h^+$ ) por meio do aprisionamento de elétrons fotogerados e a aceleração do processo de formação de radicais superóxidos. Outros efeitos que merecem destaque são a modificação das propriedades de adsorção da superfície do photocatalisador e a melhoria da condutividade e interação entre os óxidos, favorecendo a migração de cargas para a superfície e contribuindo assim para o aumento do poder catalítico dos óxidos.

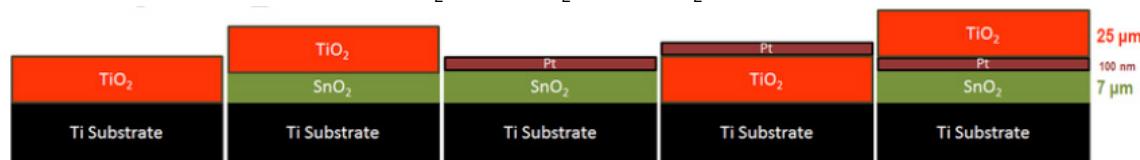
Perazolli et al. [20] publicaram os resultados de seu estudo sobre a heteroestrutura  $\text{SiO}_2$  / Ag /  $\text{TiO}_2$ , onde obtiveram um poder fotoativo maior que o do P25 - Degussa. Os autores atribuíram a alta fotoatividade alcançada em sua investigação à formação de uma interface metálica de prata entre as partículas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . Outros trabalhos publicados na literatura [27,28] relataram o uso de metal nos semicondutores diretamente sobre a superfície onde ocorre a atividade photocatalítica.

É importante notar, no entanto, que em grande parte poucos pesquisadores relataram o uso de metais na região de interface entre os dois semicondutores. Com base na importância dos processos de oxidação avançada e photocatalise heterogênea nos processos de inativação de corantes, os experimentos desenvolvidos neste trabalho tiveram como objetivo a obtenção de filme heteroestruturado de  $\text{TiO}_2$  / Pt /  $\text{SnO}_2$  levando em consideração a relação entre as heteroestruturas de  $\text{TiO}_2$  / Pt e  $\text{TiO}_2$  /  $\text{SnO}_2$  para atividade photocatalítica na descoloração do corante azul de metileno (MB). Uma camada de platina metálica foi empregada em nossa investigação, onde desempenhou o papel de condutor de elétrons entre as camadas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ . Claramente, o objetivo principal da obtenção de filmes photocatalíticos com propriedades aprimoradas como resultado da deposição de platina é verificar a viabilidade da construção de reatores photocatalíticos de leito fixo [37].

## 2 . EXPERIMENTAL

A Fig. 2 mostra um esquema de filmes heteroestruturados investigados neste trabalho. Todos os filmes foram depositados sobre substrato de Ti. Este substrato foi escolhido devido à sua resistência à corrosão por oxidação, alta mecânica resistência e a capacidade de suportar altas temperaturas durante tratamento térmico (até 1668 °C). Além disso, o substrato possui baixa densidade (40% da densidade do aço) o que facilita seu manuseio e tem afinidade química com  $\text{SnO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ .

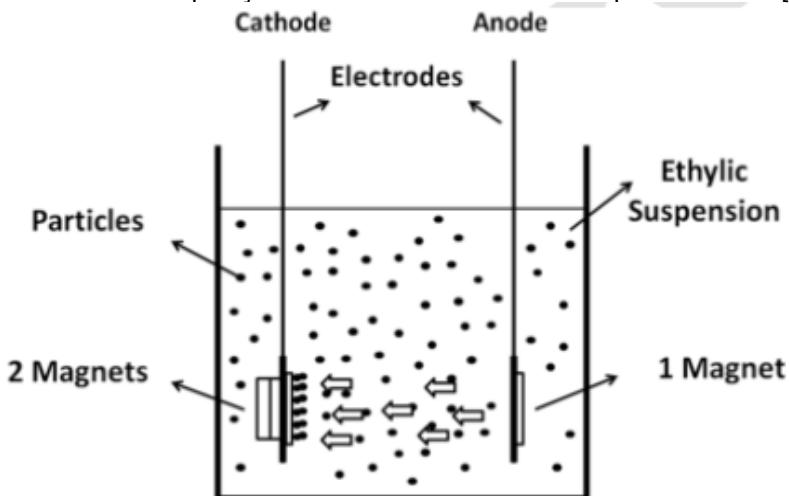
Figura 2: Esquema dos filmes heteroestruturados preparados:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  /  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  / Pt,  $\text{TiO}_2$  / Pt e  $\text{TiO}_2$  / Pt /  $\text{SnO}_2$  [37].



A deposição dos filmes foi realizada pela técnica de deposição eletroforética (EPD) com cada substrato constituído por 1,0 mm de espessura e tamanho padrão de 2 × 1 cm. Os substratos foram lixados (lixiva 1000) em plataforma giratória por 5 min a 60 rpm visando atingir uma superfície homogênea de modo a facilitar a adesão e fixação das partículas. Os pós foram depositados sobre uma área de 1,5 × 1,0 cm. O processo EPD foi aplicado para a deposição de partículas de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . Esta técnica foi amplamente reconhecida como um dos mecanismos mais versáteis quando se trata de processamento materiais particulados em virtude do fato de implicar em baixo custo e tempo de trabalho rápido. Além disso, a técnica tem a capacidade de adaptar a deposição de acordo com a forma do substrato além de envolver equipamentos simples. Como parte do experimental procedimento, isopropanol e etanol foram usados para preparar suspensões de partículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ , respectivamente. O sistema de célula eletrolítica usado para deposição

foi formado por um par de eletrodos (dois substratos de Ti), um copo de vidro e suspensão alcoólica (25 mL) contendo o óxido, Fig. 3. Os substratos de Ti foram colocados à distância de 20 mm e imerso na solução contendo as partículas. Através do uso de uma fonte de alta tensão (Fug - energia de alta tensão série de alimentação HCP 350-6500), uma tensão de 1,5 kV e 2,0 mA foi aplicada durante períodos de tempos definidos para cada tipo de filme conforme especificado abaixo e os óxidos foram depositados no eletrodo negativo (cátodo).

Figura 3: Sistema de deposição eletroforética desenvolvido pelos autores [11-37].



O primeiro objetivo era determinar o tempo de deposição de partículas de  $\text{SnO}_2$  de modo a obter um filme com espessura homogênea e com cobertura da superfície do substrato. Para a deposição das partículas de  $\text{SnO}_2$  por EPD, foi preparada uma suspensão utilizando 20 mL de etanol e 10 mg de pó de dióxido de estanho comercial (CF Cesbra com 99,9% de pureza e diâmetro médio de partícula de 0,15  $\mu\text{m}$ ) com a adição de 10mg de polimetilmetacrilato (PMMA) para aumentar a carga superficial das partículas e melhorar a deposição. A suspensão foi homogeneizada em ultrassom por 5 min. O processo de deposição foi testado aplicando 1,5 kV por 5,10,15 e 20 min. O filme obtido em tempos menores não apresentou o recobrimento total do substrato. Em contrapartida, o filme obtido quando a tensão foi aplicada por 20 min apresentou maior deposição de partículas, resultando em maior cobertura do substrato.

Para a deposição das camadas de  $\text{TiO}_2$ , os testes de deposição foram realizados por 5, 10, 15 e 20 min sob 1,5 kV com 10mg de  $\text{TiO}_2$  comercial em pó (Vetec, 98% de pureza, diâmetro médio de partícula: 100 nm) e 20 mL de álcool isopropílico. A solução foi posteriormente submetida para ultrassom por 5 min para permitir a homogeneização das partículas. Foi feito um ajuste nos eletrodos com um ímã conforme mostrado na Fig. 3, onde se pode observar o surgimento de um campo magnético no sistema, o que contribuiu para aumentar a deposição das partículas. Este acoplamento magnético com uma adaptação dos eletrodos da célula mostrou-se eficiente; isso foi fundamental para a obtenção de um filme homogêneo com boa adesão ao substrato em menos tempo. Os filmes obtidos após 15 e 20 min

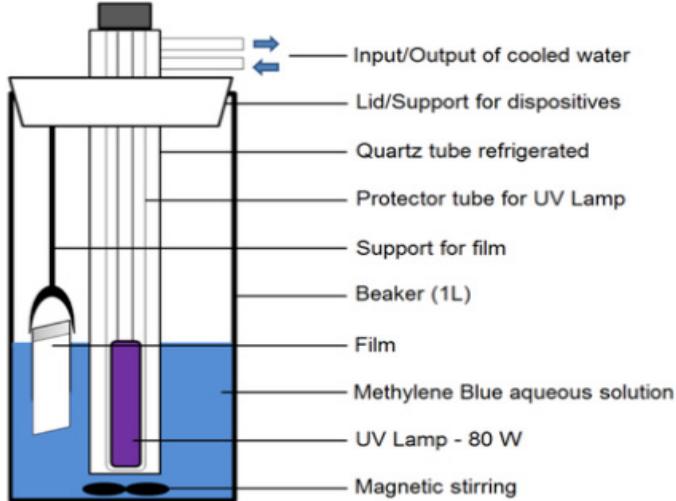
de deposição exibiram uma superfície com trincas em função do maior tempo de deposição das partículas. Por outro lado, para o filme depositado por 5 min, o tempo não foi suficiente para permitir a cobertura da superfície do substrato. Assim, 10 min foi escolhido como o tempo de deposição adequado para a obtenção da camada de TiO<sub>2</sub>.

Após a deposição das camadas, os filmes de TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> foram tratados termicamente a 450 °C / 60 min em forno de micro-ondas. A camada de platina foi depositada por DC Sputtering na superfície da amostra após a deposição e tratamento térmico da camada de partículas de SnO<sub>2</sub>. Para tanto, foi empregado o Sputter Equipment Denton Vacuum DV - 502A acoplado a uma fonte de energia Sorensen DCS 600–1,7, sob tensão de 350 V, o qual foi aplicado por 10 min com corrente de 0,07 A. O tempo de deposição da camada de platina foi fixado em 10 min após a realização dos testes para obter uma superfície homogênea e baixa rugosidade superficial.

A análise XRD (difração de raios X) utilizando equipamento Rigaku modelo RINT2000 para análise da fase cristalina foi realizada com condições experimentais variando de 20 ° a 80 ° com incremento de  $\Delta = 0,02^\circ$  e radiação de cobre, 40kV e 20mA. Para a avaliação da morfologia dos filmes foi utilizado o FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) - modelo JEOL 7500F.

Os experimentos de fotocatalise foram realizados em um reator de leito fixo utilizando uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 80 W em tubo de quartzo mantido em temperatura controlada (20 °C). 300 mL de solução aquosa do corante azul de metileno (MB) foram usados na concentração de  $5,0 \times 10^{-6}$  mol\*L<sup>-1</sup> com exposição à radiação UV por 120 min. Os filmes foram fixados e imersos em solução, com a superfície dos filmes voltada para a lâmpada ultravioleta (Fig. 4). Durante todo o processo, o sistema foi mantido a 20 ° C, com agitação magnética e borbulhamento de ar atmosférico. Foram retiradas alíquotas nos períodos de 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min para análise em espectrofotômetro de varredura UV-Vis (Femto Cirrus 80PR) visando a obtenção dos espectros de absorção e posterior cálculo da porcentagem de descoloração da solução aquosa de MB [29,30]. Para determinar a concentração de corante de um determinado período para outro, uma correlação linear foi calculada em termos da descoloração do corante e a absorbância em  $\lambda = 670$  nm.

Figura 4: Reator para experimentos fotocatalíticos [37].



O método de cálculo em relação à descoloração foi baseado em equação (1):

$$Disc = \left( \frac{1 - A_{670}(t)}{A_{670}(0)} \right) \times 100 \quad (1)$$

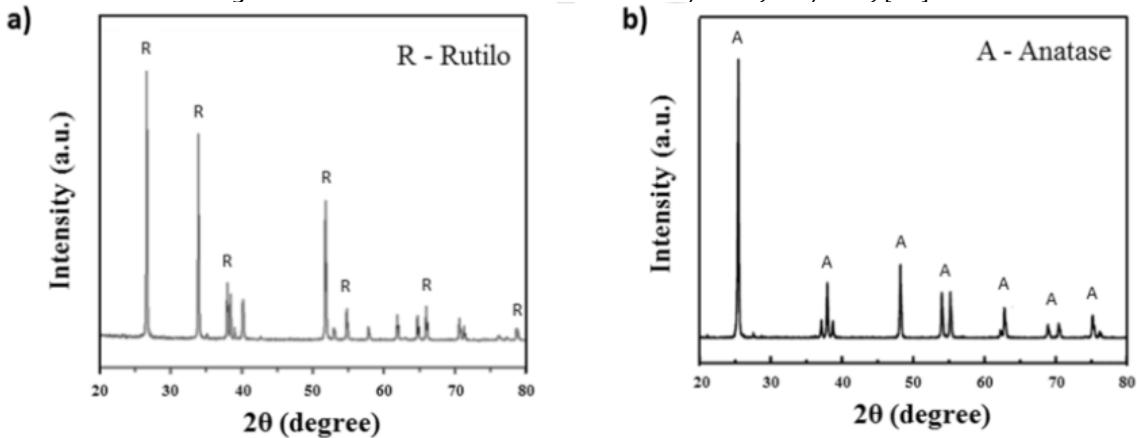
Onde  $A_{670}$  é a absorbância em  $\text{m} = 670 \text{ nm}$

Após a utilização dos filmes no processo fotocatalítico, foram realizados testes de reaproveitamento onde os filmes passaram por ciclos de limpeza. Esses ciclos envolvem a imersão dos filmes em uma solução de 20 mL de etil contendo 1 M de NaOH por 5 min antes de lavá-los com água destilada. O filme lavado foi posteriormente empregado para a foto descoloração de uma nova solução aquosa MB.

### 3 . RESULTADOS E DISCUSSÃO

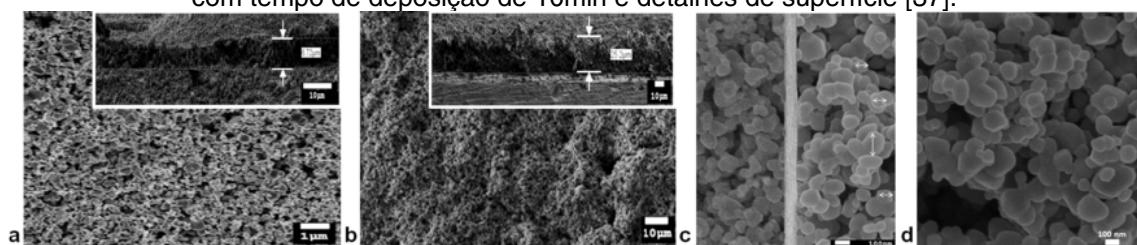
Os filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  foram caracterizados estruturalmente por XRD conforme ilustrado na Fig. 5. A Fig. 5a mostra o difratograma para o filme de  $\text{SnO}_2$  indicando a fase cristalina rutilo (Cartão JCPDS No. 41-1445). Os picos observados mostram os planos cristalográficos característicos essencialmente típicos de amostras policristalinas. Além disso, alguns outros picos que podem ser identificados aparecendo com menos intensidade são atribuídos ao substrato de titânio. A Fig. 5b mostra a análise de XRD do filme de  $\text{TiO}_2$  obtido. Os picos observados no difratograma indicam a presença da fase anatase (Cartão JCPDS nº 21-1272).

Figura 5: Padrões de XRD de filmes de a) SnO<sub>2</sub>, e b) TiO<sub>2</sub>, [37].



A Fig. 6 mostra as imagens SEM para os filmes de TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>. Para os filmes de SnO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>, as imagens indicam uniformidade, com boa dispersão de partículas e espessuras em torno de 7 µm e 25 µm para filmes de SnO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> respectivamente. As microscopias também demonstram que os filmes exibem morfologia porosa que pode ser vista como menos densa em comparação com os filmes obtidos por outros métodos. O resultado pode ser atribuído à baixa temperatura do tratamento térmico (a 450 °C). Essencialmente, o fato de que relativamente menos energia é consumida durante o tratamento térmico, além da menor temperatura envolvida em comparação com aquela da mudança de fase do TiO<sub>2</sub> (anatase - rutilo) torna a metodologia comparativamente mais vantajosa. Com base nas condições acima mencionadas para a obtenção dos filmes, foram construídas as demais heteroestruturas apresentadas na Fig. 2. A interface é mostrada na Fig. 6c. Nesta figura pode-se observar a região de contato entre TiO<sub>2</sub> / Pt / SnO<sub>2</sub>, o tamanho de partícula entre 50 e 150 nm e a junção entre os semicondutores e o metal. A Fig. 6d ilustra a microestrutura da superfície do filme de TiO<sub>2</sub> mostrando a formação do pescoço entre as partículas. Isso é indicativo de que o tratamento térmico foi suficiente para atingir a etapa inicial de sinterização das partículas do filme de TiO<sub>2</sub>.

Figura 6: Imagens FE-SEM de a) superfície do filme de SnO<sub>2</sub> depositado aos 20min, b) superfície do filme de TiO<sub>2</sub> depositado aos 10min (inserção: seção transversal de cada filme), c) interface da heteroestrutura: SnO<sub>2</sub> à esquerda, Pt no meio e TiO<sub>2</sub> à direita e d) Filme de TiO<sub>2</sub> com tempo de deposição de 10min e detalhes de superfície [37].



Testes photocatalíticos foram realizados para avaliar a fotoatividade de cada um dos materiais obtidos. Os resultados derivados da descoloração da solução aquosa MB são ilustrados na Fig. 7a. As curvas de degradação apontam para um comportamento cinético de primeira ordem, conforme mostrado na Fig. 7b de ln (C) versus t. O processo cinético é descrito pela equação (2) [29,30]:

$$\ln(C(t)) = \ln(C_0) - Kt \quad (2)$$

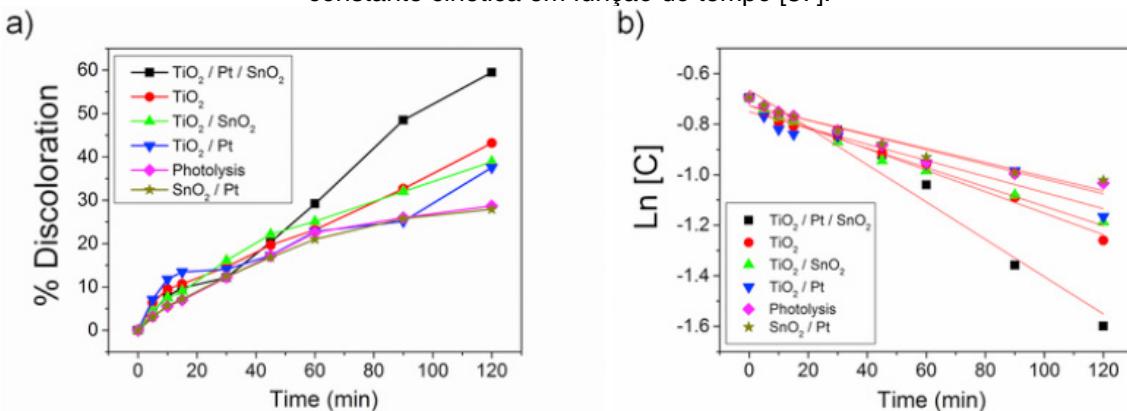
Nessa equação,  $C(t)$  representa a concentração do corante MB no tempo  $t$ , sendo  $C_0$  a concentração inicial e  $K$  a constante de primeira ordem. Os resultados apresentados na Tabela 1 indicam um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) na faixa de 0,92–0,98 para todas as curvas, confirmando o modelo de primeira ordem para a reação.

Além disso, esses mesmos resultados revelam que os filmes de  $\text{TiO}_2$  e as heteroestruturas de  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$  ou  $\text{TiO}_2 / \text{Pt}$  exibem padrões de comportamento semelhantes em relação à atividade photocatalítica com um ligeiro aumento na degradação para os filmes de  $\text{TiO}_2$ . Esses resultados semelhantes observados nas heteroestruturas podem ser atribuídos à baixa interação entre a interface dos semicondutores  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$  ou a de  $\text{TiO}_2 / \text{Pt}$ . A constante cinética segue o mesmo padrão, sendo maior para o filme de  $\text{TiO}_2$  em comparação com as heteroestruturas de  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$  e  $\text{TiO}_2 / \text{Pt}$ . Com resultados semelhantes aos da fotólise, o filme  $\text{SnO}_2 / \text{Pt}$  apresentou baixa fotoatividade. Considerando a efetiva foto absorção dos materiais através da lâmpada utilizada no procedimento experimental, nossos dados estão estritamente de acordo com os relatos publicados na literatura sobre as heteroestruturas [17,25].

Tabela 1: Porcentagem de descoloração e modelo de constante cinética para filmes de  $\text{TiO}_2$ , filmes heteroestruturados e fotólise [37].

Filme	% Descoloração	$\ln(C_0)$	$[C_0] \text{ mg L}^{-1}$	$K \text{ min}^{-1}$	$R^2$
$\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{SnO}_2$	59,5	0,66	0,52	$7,4 \times 10^{-3}$	0,97
$\text{TiO}_2$	43,2	0,73	0,48	$4,3 \times 10^{-3}$	0,98
$\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$	38,9	0,74	0,48	$3,8 \times 10^{-3}$	0,98
$\text{TiO}_2/\text{Pt}$	37,5	0,75	0,47	$3,2 \times 10^{-3}$	0,92
Photolysis	28,7	0,73	0,48	$2,9 \times 10^{-3}$	0,94
$\text{SnO}_2/\text{Pt}$	27,9	0,73	0,48	$2,8 \times 10^{-3}$	0,95

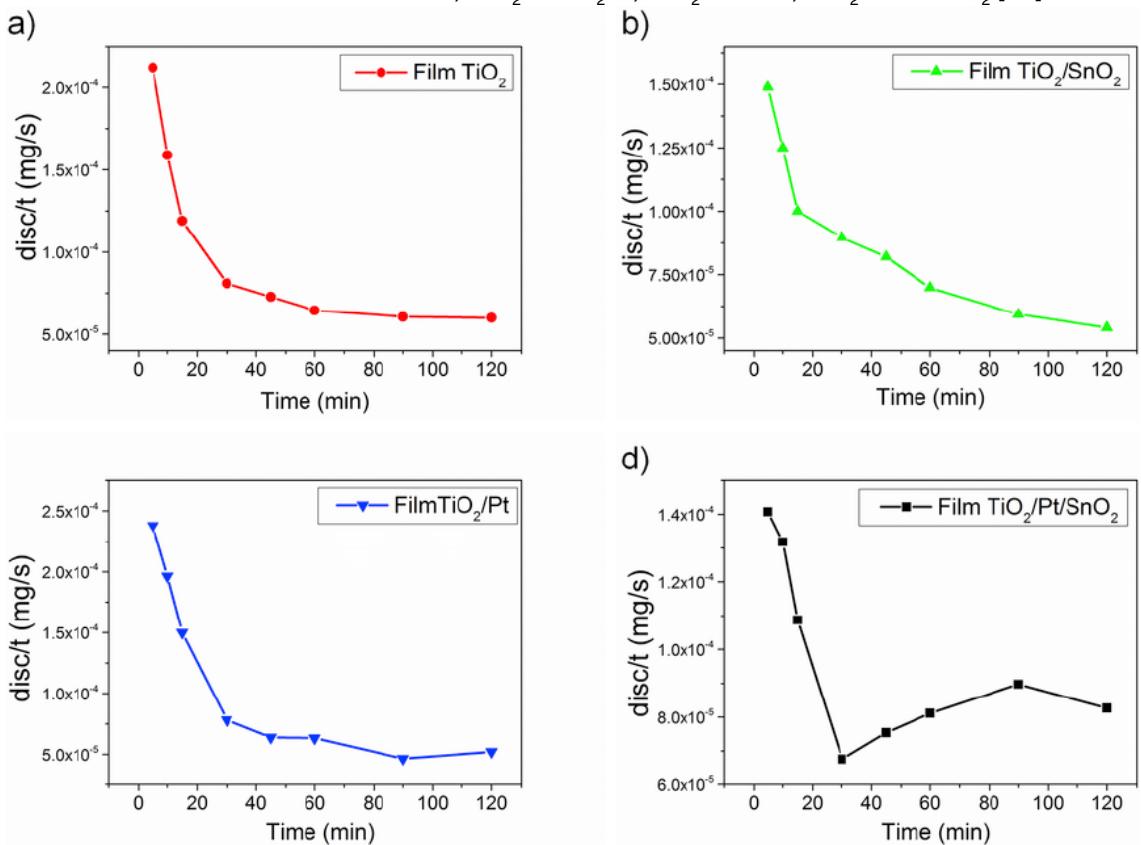
Figura 7: (a) Descoloração da solução aquosa MB para os filmes preparados e sob investigação:  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2 / \text{Pt}$ , Fotólise e  $\text{SnO}_2 / \text{Pt}$ . (b) Gráfico da constante cinética em função do tempo [37].



Em relação à heteroestrutura  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$ , o uso da camada intercalar de Pt contribuiu para melhorar a eficiência da photocatalise para mais de 59,5% em 120 min,

conforme observado na Tabela 1. Este material apresentou o maior percentual de descoloração e maior constante K. Conforme mostrado na Fig. 8, o comportamento cinético desses materiais em relação à atividade photocatalítica é diferente. Na Fig. 8a, pode-se observar o padrão de comportamento do filme de  $\text{TiO}_2$ , onde a velocidade de descoloração em relação ao tempo é vista como uma curva típica da atividade photocatalítica do dióxido de titânio. Para as heteroestruturas  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$  e  $\text{TiO}_2 / \text{Pt}$  (Fig. 8b-c), há uma ligeira tendência de um aumento na velocidade nas regiões de 40 e 60 min (Figs. 8b e 8c) de reação photocatalítica. Notar-se-á, entretanto, que a curva de reação como um todo é semelhante à curva atribuída à reação photocatalítica de  $\text{TiO}_2$  puro (Fig. 8a). Isso pode ser explicado pelo fato de que as camadas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  nos filmes heteroestruturados só foram capazes de atingir os estágios iniciais de sinterização (Fig. 6-d) com coalescência entre as partículas.

Figura 8: Velocidade de descoloração em relação ao tempo para a) filme de  $\text{TiO}_2$  e os filmes heteroestruturados incluindo b)  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$ , c)  $\text{TiO}_2 / \text{Pt}$  e d)  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$  [37].



Curiosamente, um comportamento distinto é observado para o filme heteroestruturado de  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$ , onde a velocidade aumenta significativamente após 30 minutos de reação (Fig. 8d). Com base em nossa análise, esse comportamento é atribuído à camada Pt. Pelo entendimento geral [10,31], ao ocorrer um contato efetivo entre  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$ , acredita-se que o mecanismo responsável pela atividade photocatalítica ocorra através da oxidação do corante por buracos ( $h^+$ ) gerados no photocatalisador. Isso ocorre porque acredita-se que os elétrons ( $e^-$ ) sejam removidos da superfície e consumidos pela redução do  $\text{O}_2$  na interface do filme de  $\text{SnO}_2$ . Em nossa investigação, esperávamos ver uma melhora na atividade photocatalítica na

heteroestrutura  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$  [17]. No entanto, os filmes obtidos por EPD apresentaram baixa adesão de contato entre as camadas. Isso se deve à baixa energia térmica fornecida durante o tratamento térmico ( $450^\circ\text{C}$ ), que, consequentemente, levou a um declínio na interação eficiente apenas entre as camadas dos semicondutores. No caso do  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$  heteroestruturado, acredita-se que o contato eletrônico seja promovido mediante a inserção da camada de platina entre os dois semicondutores, conforme mostrado na Fig. 6c. É essa sinergia que atua como um veículo eficiente de interação entre os dois semicondutores. Nesse sistema, a maneira como a heterojunção foi construída ( $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$ ) desempenhou um papel fundamental no auxílio à transferência de elétrons. A inserção da camada de platina na interface  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$  possibilitou a transferência de elétrons do  $\text{TiO}_2$  para o  $\text{SnO}_2$ . Nesse caso, a camada metálica promove o contato entre as camadas dos semicondutores. Como pode ser observado na junção  $\text{Pt} / \text{TiO}_2$  do esquema proposto na Fig. 9, ao submeter a superfície de  $\text{TiO}_2$  à irradiação com fótons, os elétrons são encontrados excitados para a banda de condução onde eles se movem subsequentemente em direção à camada de Pt. A interface semicondutor / metal forma a barreira de Schottky ( $\Phi_b$ ), que depende da combinação metal / semicondutor, levando à condução eletrônica. Teoricamente, a barreira Schottky vista entre  $\text{Pt} / \text{SnO}_2$  é menor que a de  $\text{Pt} / \text{TiO}_2$ , como pode ser observado nas seguintes equações (3) - (5) e cálculos:

$$\Phi_b = \Phi_m - \chi \quad (3)$$

$$\Phi_{b\text{SnO}_2} = 5.65 - 4.1 = 1.55 \quad (4)$$

$$\Phi_{b\text{TiO}_2} = 5.65 - 2.2 = 3.45 \quad (5)$$

Aqui,  $b$  representa a barreira de Schottky,  $m$  é a função de trabalho do metal e  $\chi$  a afinidade eletrônica do semicondutor [32,33]. A camada de platina será, portanto, capaz de prender elétrons provenientes da superfície do  $\text{TiO}_2$ . A interface  $\text{Pt} / \text{SnO}_2$ , com uma barreira Schottky menor, tenderá a atrair elétrons que foram capturados pela camada de Pt [17]. Assim, pode-se notar que tanto os elétrons quanto os buracos geralmente atuam na degradação do corante, causando saturação e declínio da atividade photocatalítica. A presença da interface semicondutor / Pt funciona como uma forma de transferência de elétrons entre os semicondutores, evitando a recombinação de buracos de elétrons enquanto prolonga a atividade photocatalítica. Este mecanismo de fotodegradação proposto se assemelha ao relatado por Huang et al. [34–36]. Em seu trabalho publicado, os autores mostraram que a transferência de cargas na região de interface resulta no acúmulo de elétrons fotogerados na banda de condução. Com base em seu estudo, os elétrons são completamente transformados em  $\bullet\text{O}_2$  - através da redução do  $\text{O}_2$ , e assim atuam como espécies reativas na degradação photocatalítica. Outra hipótese é que um segundo mecanismo pode estimular o movimento dos elétrons do metal para o semicondutor [26], causando

a redução do óxido de estanho na interface, conforme descrito nas equações (6) e (7):

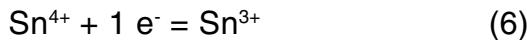
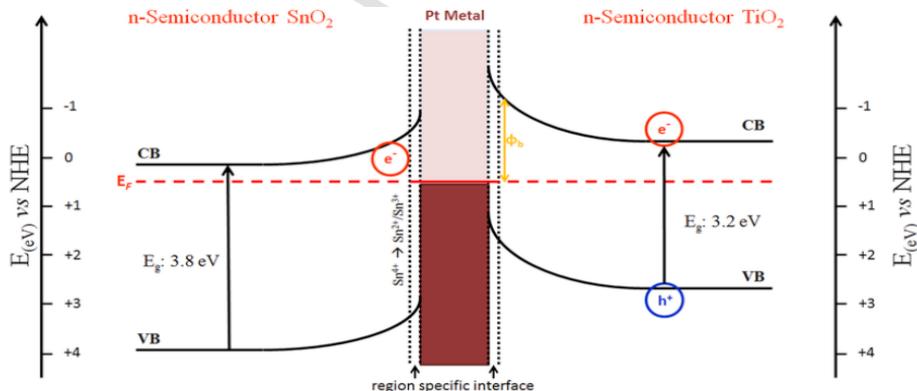


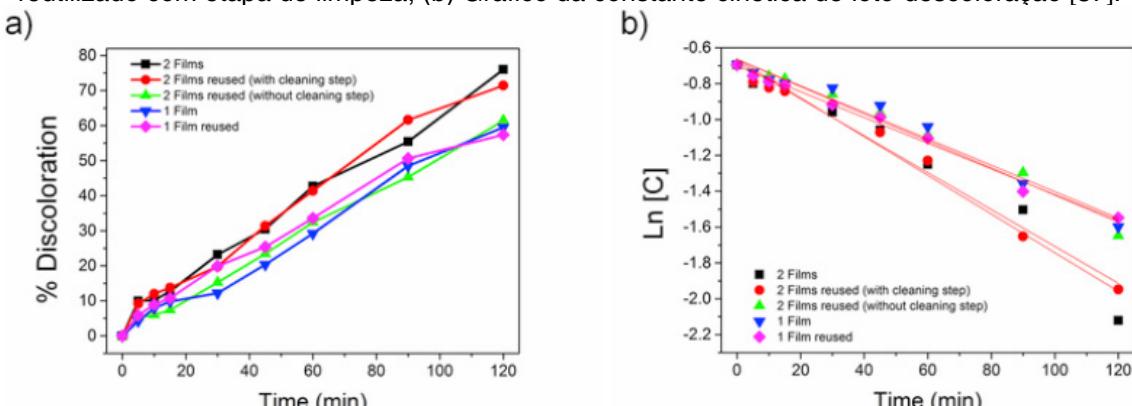
Figura 9: Esquema de atividade photocatalítica para a heteroestrutura  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$  (Imagem produzida pelos autores e valores retirados de Hattori et al., 2001 [31-37]).



Assim, o uso da platina favorece a transferência de cargas na região da interface, retardando a recombinação elétron-buraco e possivelmente contribuindo para a redução do estanho. Basicamente, desempenha um papel fundamental na captura de elétrons vindos da superfície, promovendo assim um processo contínuo de geração de elétron-buraco.

Uma série de novos testes foram realizados com novas soluções aquosas MB com o objetivo de comprovar a viabilidade do reaproveitamento do filme  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$ . Ao submetê-lo a todo esse processo, o filme chegou a um ponto de saturação, o que, assim, levou à redução de sua eficiência. Um ponto crucial a ser destacado em relação ao reaproveitamento de filmes é que sua eficiência não é constante. Esse fato é atribuído ao envenenamento da superfície, o que torna necessário interromper o processo de descoloração e readjustar o filme para posterior reaproveitamento. Ao fazer isso, um ciclo de limpeza é concluído. A Fig. 10 mostra os resultados de eficiência de acordo com o tempo de experimento para o reaproveitamento do filme e a utilização de dois filmes com e sem mecanismo de limpeza.

Figura 10: a) Descoloração da solução aquosa MB para filmes heteroestruturados de  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$ : Dois filmes, dois filmes reutilizados (com e sem etapa de limpeza), um filme e um filme reutilizado com etapa de limpeza, (b) Gráfico da constante cinética de foto-descoloração [37].



O uso de um único filme de  $\text{TiO}_2$  / Pt /  $\text{SnO}_2$ , pela primeira vez, resultou em 59,5% de descoloração (Fig. 7) com constante cinética ( $K$ ) de  $7,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Após fazer os ajustes necessários para o processo de reaproveitamento do filme, a taxa de descoloração obtida foi de 57,4% com  $K$  de  $7,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Esses resultados se mostraram satisfatórios por estarem relacionados ao reaproveitamento dos filmes. Além de eliminar a etapa de recuperação do pó, os filmes reaproveitados garantem maior flexibilidade para a fabricação de reatores de leito fixo. Com etapas de limpeza adequadas e periódicas, não é necessário empregar outros filmes em um curto espaço de tempo, reduzindo assim os custos do processo.

Considerando a premissa de que um aumento no número de filmes leva a uma maior taxa de descoloração, testes foram conduzidos quanto ao uso simultâneo de dois filmes de  $\text{TiO}_2$  / Pt /  $\text{SnO}_2$  para a descoloração de solução aquosa MB. Foi feita uma análise comparativa das eficiências da foto descoloração da solução aquosa de MB; esta comparação pode ser encontrada representada na Fig. 10 e Tabela 2. O uso de um filme adicional no reator favoreceu a taxa de descoloração. Uma taxa de eficiência de 76,0% e  $K$  de  $1,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  foram obtidos após 120 minutos de tratamento. A constante cinética de  $1,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  é, de fato, o maior valor obtido para experimentos com filmes neste trabalho. O valor obtido para a taxa de eficiência representa um aumento de 16,5% na eficiência fotocatalítica em relação ao uso de um único filme. Com base nesses resultados, acreditamos que um aumento gradativo de filmes no reator resulta em maior eficiência da atividade fotocatalítica. Estudos estão sendo conduzidos por nosso grupo de pesquisa com o objetivo de descobrir a relação entre a área dos filmes e a abrangência da fotocatalise no que diz respeito à degradação de corantes. Nesta conjuntura, vale destacar o mérito associado à utilização de ciclos de limpeza. Conforme indicado por nossos resultados, a reutilização dos dois filmes sem submetê-los à limpeza resultou em uma descoloração de 61,5% e constante cinética ( $k$ ) de  $7,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . O ciclo de limpeza nos permitiu atingir 71,4% de eficiência, contribuindo para melhorar a constante cinética ( $k$ ) para  $1,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . A taxa de eficiência obtida aqui representa um aumento de  $\pm 10,0\%$  na descoloração em comparação com o processo sem limpeza. Isso, sem dúvida, demonstra a importância da etapa de limpeza na prática. Considerando que os filmes possuem vida útil limitada e grau de saturação dos sítios ativos aliados ao fato dos subprodutos da descoloração serem os principais causadores de envenenamento, o processo envolve o emprego de ciclos / etapas de limpeza com solução de NaOH adequada. Isso garante a restauração da eficiência dos filmes ao invés de depender apenas do uso de novos filmes.

Tabela 2: Percentual de descoloração e modelo de constante cinética para filmes reutilizados e variação da área photocatalítica.

Filme	% Descoloração	$\ln(C_0)$	$[C_0]$ mg L <sup>-1</sup>	K min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
Dois Filmes	76,0	0,66	0,52	1,1*10 <sup>-2</sup>	0,96
Dois Filmes com Reuso e Limpeza	71,0	0,68	0,51	1,0*10 <sup>-2</sup>	0,98
Dois Filmes com Reuso sem Limpeza	61,5	0,67	0,51	7,6*10 <sup>-3</sup>	0,98
Um Filme	59,5	0,66	0,52	7,4*10 <sup>-3</sup>	0,97
Um Filme com Reuso	57,4	0,70	0,50	7,1*10 <sup>-3</sup>	0,99

#### 4 . CONCLUSÃO

Este trabalho relatou o sucesso do desenvolvimento de um filme constituído por uma camada intermediária de Pt metálico entre camadas de óxidos comerciais de TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> sobre um substrato metálico de titânio, através do uso de técnicas de sputtering e de deposição por eletroforese. Os filmes heteroestruturados exibiram atividade photocatalítica para a descoloração de soluções aquosas de azul de metileno. O uso de uma camada intermediária de Pt aumentou a eficiência para 60% em comparação com 37,6% para o filme TiO<sub>2</sub> / SnO<sub>2</sub>. O uso de um único filme para a descoloração da solução aquosa de MB apresentou eficiência de 60%, que foi posteriormente elevada para 76% com o emprego de dois filmes simultâneos. A utilização de dois ou mais filmes mostrou-se essencialmente vantajosa, uma vez que contribuiu para a obtenção de uma maior porcentagem de descoloração em um período de tempo relativamente menor. O reaproveitamento dos filmes foi possibilitado pela adição de uma etapa de limpeza entre os ciclos de descoloração / degradação. Os ciclos de limpeza promoveram uma taxa de eficiência notável dos filmes semelhante à taxa que exibiam quando foram usados inicialmente. O uso da camada de platina entre os semicondutores ajudou a otimizar o processo photocatalítico. Além disso, a metodologia aplicada neste estudo no que diz respeito ao reaproveitamento de filmes é claramente favorável à construção de reatores de leito fixo.

#### 5 . AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem pelo fomento fornecido pela UNESP-IQCAr, UFSCAR-DQ, CEPID-FAPESP 2013/07296-2, CAPES, CNPq e FINEP.

## REFERÊNCIAS

- [1] N. Li, Y. Hu, Y.-Z. Lu, R.J. Zeng, G.-P. Sheng, Multiple response optimization of the coagulation process for upgrading the quality of effluent from municipal wastewater treatment plant, *Sci. Rep.* 6 (2016) 26115, <https://doi.org/10.1038/srep26115>.
- [2] M. Osman, Waste water treatment in chemical industries: the concept and current technologies, *J. Waste Water Treat. Anal.* 5 (2014) 1–12, <https://doi.org/10.4172/2157-7587.1000164>.
- [3] S.H.S. Chan, T.Y. Wu, J.C. Juan, C.Y. Teh, Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86 (2011) 1130–1158, <https://doi.org/10.1002/jctb.2636>.
- [4] H. Langhals, Color chemistry. Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments. 3rd revised edition. By Heinrich Zollinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 5291–5292, <https://doi.org/10.1002/anie.200385122>.
- [5] B. Yang, J. Wang, C. Jiang, J. Li, G. Yu, S. Deng, S. Lu, P. Zhang, C. Zhu, Q. Zhuo, Electrochemical mineralization of perfluorooctane sulfonate by novel F and Sb co-doped Ti/SnO<sub>2</sub> electrode containing Sn-Sb interlayer, *Chem. Eng. J.* 316 (2017) 296–304, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.105>.
- [6] Y. Peng, K.K. Wang, T. Liu, J. Xu, B.G. Xu, Synthesis of one-dimensional Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.33 heterojunctions with high interface quality for enhanced visible light photocatalysis in degradation of high-concentration phenol and MO dyes, *Appl. Catal. B Environ.* 203 (2017) 946–954, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.011>.
- [7] A.L. Pruden, D.F. Ollis, Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water, *J. Catal.* 82 (1983) 404–417, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90207-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90207-5).
- [8] M.F. Abdel-Messih, M.A. Ahmed, A.S. El-Sayed, Photocatalytic decolorization of Rhodamine B dye using novel mesoporous SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nano mixed oxides prepared by sol-gel method, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 260 (2013) 1–8, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.03.011>.
- [9] T.H. Le, Q.D. Truong, T. Kimura, H. Li, C. Guo, S. Yin, T. Sato, Y.C. Ling, Construction of 3D hierarchical SnO<sub>2</sub> microspheres from porous nanosheets towards NO decomposition, *Solid State Sci.* 15 (2013) 29–35, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.09.004>.
- [10] S.M. Lam, J.C. Sin, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review, *Desalin. Water Treat.* 41 (2012) 131–169, <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.664698>.
- [11] G.M.M.M. Lustosa, J.P. de Campos da Costa, L.A. Perazolli, B.D. Stojanovic, M.A. Zaghete, Potential barrier of (Zn,Nb)SnO<sub>2</sub>-Films induced by microwave thermal diffusion of Cr<sup>3+</sup> for low-voltage varistor, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 152–157, <https://doi.org/10.1111/jace.13924>.
- [12] A. Hattori, Y. Tokihisa, H. Tada, S. Ito, Acceleration of oxidations and retardation of reductions in photocatalysis of a TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> bilayer-type catalyst, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2279–2283, <https://doi.org/10.1149/1.1393521>.
- [13] R.L. Zioli, W.F. Jardim, Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>, *Quím. Nova* 21 (1998) 319–325, <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300013>.
- [14] A. Samokhvalov, Hydrogen by photocatalysis with nitrogen codoped titanium dioxide, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 72 (2017) 981–1000, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.024>.
- [15] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758, <https://doi.org/10.1021/cr00035a013>.

- [16] B. Levy, W. Liu, S.E. Gilbert, Directed photocurrents in nanostructured TiO<sub>2</sub>/ SnO<sub>2</sub> heterojunction diodes, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1810–1816, <https://doi.org/10.1021/jp962105n>.
- [17] Y. Cao, X. Zhang, W. Yang, H. Du, Y. Bai, T. Li, J. Yao, A bicomponent TiO<sub>2</sub>/ SnO<sub>2</sub> particulate film for photocatalysis, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3445–3448, <https://doi.org/10.1021/cm0004432>.
- [18] H.W. Wang, H.C. Lin, C.H. Kuo, Y.L. Cheng, Y.C. Yeh, Synthesis and photocatalysis of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> powders incorporated Ag nanoparticles, *J. Phys. Chem. Solid.* 69 (2008) 633–636, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.07.052>.
- [19] X. Yu, F. Liu, J. Bi, B. Wang, S. Yang, Improving the plasmonic efficiency of the Au nanorod-semiconductor photocatalysis toward water reduction by constructing a unique hot-dog nanostructure, *Nano Energy* 33 (2017) 469–475, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.02.006>.
- [20] L. Perazolli, G.F. Pegler, M.R.A. Silva, R.A.F. Ingino, J.A. Varela, High activity photocatalyst powder formed by three ceramic oxides, *Adv. Sci. Technol.* 65 (2010) 184–193, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.65.184>.
- [21] J. Lin, J.C. Yu, D. Lo, S.K. Lam, Photocatalytic activity of rutile Ti<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions, *J. Catal.* 183 (1999) 368–372, <https://doi.org/10.1021/cm902970u>.
- [22] M. Shekofteh-Gohari, A. Habibi-Yangjeh, Combination of CoWO<sub>4</sub> and Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanocomposites: magnetic photocatalysts with enhanced activity through p-n-n heterojunctions under visible light, *Solid State Sci.* 74 (2017) 24–36, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.10.001>.
- [23] M. Miodyńska, B. Bajorowicz, W. Lisowski, T. Klimczuk, J. Winiarski, A. Zaleska-medynska, J. Nadolna, Preparation and photocatalytic properties of BaZrO<sub>3</sub> and SrZrO<sub>3</sub> modified with Cu<sub>2</sub>O/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quantum dots, 74 (2017) 13–23.
- [24] K. Vinodgopal, I. Bedja, P.V. Kamat, Nanostructured semiconductor films for photocatalysis. Photoelectrochemical behavior of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite systems and its role in photocatalytic degradation of a textile azo dye, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2180–2187, <https://doi.org/10.1021/cm950425y>.
- [25] J. Bian, Y. Qu, R. Fazal, X. Li, N. Sun, L. Jing, Accepting excited high-energy-level electrons and catalyzing H<sub>2</sub> evolution of dual-functional Ag-TiO<sub>2</sub> modifier for promoting visible-light photocatalytic activities of nanosized oxides, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 11831–11836, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03664>.
- [26] H. Zhang, G. Chen, D.W. Bahnemann, Photoelectrocatalytic materials for environmental applications, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 5089, <https://doi.org/10.1039/b821991e>.
- [27] S. Xun, Z. Zhang, T. Wang, D. Jiang, H. Li, Synthesis of novel metal nanoparticles/SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> nanosheets plasmonic nanocomposite photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity and mechanism insight, *J. Alloys Compd.* 685 (2016) 647–655, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.260>.
- [28] K. Ji, H. Dai, J. Deng, H. Zang, H. Arandiyan, S. Xie, H. Yang, 3DOM BiVO<sub>4</sub> supported silver bromide and noble metals: high-performance photocatalysts for the visible-light-driven degradation of 4-chlorophenol, *Appl. Catal. B Environ.* 168–169 (2015) 274–282, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.045>.
- [29] C.H. Kwon, H. Shin, J.H. Kim, W.S. Choi, K.H. Yoon, Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 78–82, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.02.024>.

- [30] B. Mounir, M.N. Pons, O. Zahraa, A. Yaacoubi, A. Benhammou, Discoloration of a red cationic dye by supported TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *J. Hazard Mater.* 148 (2007) 513–520, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.010>.
- [31] A. Hattori, Y. Tokihisa, H. Tada, N. Tohge, S. Ito, K. Hongo, R. Shiratsuchi, G. Nogami, Patterning effect of a sol-gel TiO<sub>2</sub> overlayer on the photocatalytic activity of a TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> bilayer-type photocatalyst, *J. Sol. Gel Sci. Technol.* 22 (2001) 53–61, <https://doi.org/10.1023/A:1011212303299>.
- [32] H.B. Michaelson, The work function of the elements and its periodicity, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 4729–4733, <https://doi.org/10.1063/1.323539>.
- [33] J. Robertson, Band offsets, Schottky barrier heights, and their effects on electronic devices, *J. Vac. Sci. Technol. A Vac. Surfaces Film* 31 (2013) 50821, <https://doi.org/10.1116/1.4818426>.
- [34] H. Huang, X. Han, X. Li, S. Wang, P.K. Chu, Y. Zhang, Fabrication of multiple heterojunctions with tunable visible-light-active photocatalytic reactivity in BiOBr-BiOI full-range composites based on microstructure modulation and band structures, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 482–492.
- [35] H. Huang, K. Xiao, Y. He, T. Zhang, F. Dong, X. Du, Y. Zhang, In situ assembly of BiOI@Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub> p-n junction: charge induced unique front-lateral surfaces coupling heterostructure with high exposure of BiOI {001} active facets for robust and nonselective photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 199 (2016) 75–86, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.020>.
- [36] H. Huang, S. Tu, C. Zeng, T. Zhang, A.H. Reshak, Y. Zhang, Macroscopic polarization enhancement promoting photo- and piezoelectric-induced charge separation and molecular oxygen activation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 11860–11864, <https://doi.org/10.1002/anie.201706549>.
- [37] Glauco O. Testonia, Rafael A.C. Amoresia, Glauco M.M.M. Lustosaa, João P.C. Costa, Marcelo V. Nogueirab, Miguel Ruizb, Maria A. Zaghetea, Leinig A. Perazolli, Increased photocatalytic activity induced by TiO<sub>2</sub>/Pt/SnO<sub>2</sub> heterostructured films, *Solid State Sciences*, V.76, 2018, 65-73, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.12.006>

# CAPÍTULO 3

## MICRORGANISMOS NA BIODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS EM MEIO AQUOSO

Data de submissão: 17/09/2020

Data de aceite: 15/10/2020

### Lhaira Souza Barreto

Universidade Federal de Pernambuco  
Recife - PE

<http://lattes.cnpq.br/6181792853510077>

### Erika Emanuele Gomes da Silva

Universidade Federal de Pernambuco  
Recife – PE

<http://lattes.cnpq.br/2528588285343845>

### Josiane Dantas Viana Barbosa

SENAI CIMATEC  
Salvador – BA

<http://lattes.cnpq.br/2990931894696551>

### Sara Horácio de Oliveira Maciel

Universidade Federal de Pernambuco  
Recife – PE

<http://lattes.cnpq.br/1639271932432686>

### Yêda Medeiros Bastos de Almeida

Universidade Federal de Pernambuco  
Recife – PE

<http://lattes.cnpq.br/3865509948244113>

### Glória Maria Vinhas

Universidade Federal de Pernambuco  
Recife – PE

<http://lattes.cnpq.br/6404643744960977>

**RESUMO:** Os polímeros convencionais são produzidos a partir de derivados de petróleo e sua aplicação foi crescente nos últimos anos devido às suas características de alta durabilidade, versatilidade à moldagem e estabilidade. Com isso apresentam grandes vantagens a vários setores da indústria, porém ocasionam sérios problemas ambientais, tanto nos ecossistemas terrestres como aquáticos. O meio ambiente reage com a ação dos microrganismos na busca da autopreservação e alguns são responsáveis em produzir uma ampla variedade de enzimas capazes de degradar diferentes materiais para serem usados como fonte de nutriente. Nesse contexto, esse trabalho, pretende descrever as condições para a biodegradação de alguns polímeros, industrialmente relevantes em meio ambiente, em especial em meio aquoso. Essa revisão apresentou informações relevantes sobre os microrganismos envolvidos na biodegradação de uma ampla gama de ambientes e foi observado que na maioria dos casos os mecanismos ainda não são claros na literatura.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biodegradação, polímeros, ambiente aquático.

# MICROORGANISMS IN THE BIODEGRADATION OF POLYMERS IN AQUEOUS MEDIA

**ABSTRACT:** Conventional polymers are produced from petroleum derivatives and their application has increased in recent years due to their characteristics of high durability, versatility in molding and stability. With this they present great advantages to several sectors of the industry, but they cause serious environmental problems, both in terrestrial and aquatic ecosystems. The environment reacts with the action of microorganisms in the search for self-preservation and some are responsible for producing a wide variety of enzymes capable of degrading different materials to be used as a nutrient source. In this context, this work intends to describe the conditions for the biodegradation of some polymers, industrially relevant in the environment, especially in aqueous media. This review presented relevant information about the microorganisms involved in the biodegradation of a wide range of environments and it was observed that in most cases the mechanisms are still unclear in the literature.

**KEYWORDS:** Biodegradation, polymers, aquatic environment.

## 1 . INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos possuem propriedades atraentes, como boas propriedades mecânicas e térmicas, tais como a durabilidade e estabilidade, propriedades desejadas quando em substituição de materiais como os metais, madeira e vidro. Porém quando se trata do seu descarte eles apresentam desvantagens devido ao grande acúmulo e graves problemas ambientais, devido à estabilidade da estrutura química de suas macromoléculas, essas organizações químicas são provenientes da alta massa molecular e da hidrofobicidade intrínseca, dificultando a ação dos microrganismos e de suas enzimas na superfície de diversos produtos plásticos (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006). Além disso, quando ocorre o processo de degradação dos polímeros convencionais, podem muitas vezes liberar substâncias nocivas ao meio ambiente.

Em decorrência da atividade industrial, hábitos de consumo e principalmente da má gestão de resíduos, nas últimas décadas, o lixo polimérico tem sido encontrado em todos os oceanos e em aterros sanitários (JAMBECK et. al., 2015). Em resposta ao acúmulo desse lixo na biosfera, segundo Dvořák et al. et al. (2017), os microrganismos estão se adaptando e desenvolvendo enzimas e vias catabólicas para degradação do polímero, usando-o como fonte de carbono e energia. Portanto, há um interesse crescente, tanto no desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis, quanto na degradação de polímeros convencionais, como também elucidar os mecanismos da degradação/biodegradação de polímeros de origem fósseis (o polietileno (PE), o

poli(tereftalato de etileno) (PET) e poli(butileno adipato co-tereftalato) PBAT, como os de fonte renovável (polihidroxialcanoatos (PHAs)).

Dessa forma, a proposta deste trabalho é discutir os processos de biodegradação de polímeros em meio aquoso, através de descrições de trabalhos reportados na literatura.

## 2 . DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS

Várias definições têm sido utilizadas para degradação dos polímeros, mas de maneira geral, pode ser definida como qualquer reação química que altera a qualidade de interesse do material, causada por agentes físicos e/ou por agentes químicos, acarretando uma modificação irreversível nas propriedades (PAOLI, 2008). Em geral, o processo de degradação inicia com mudanças que são geralmente indesejáveis, como a formação de fissuras, amarelamento, perdas das propriedades mecânicas e migração dos aditivos (FECHINE et al. 1998; AZWA et al. 2013).

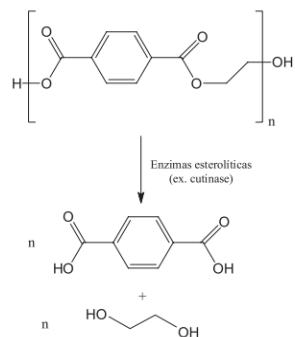
O polietileno (PE) e o tereftalato de polietileno (PET) são polímeros sintéticos produzidos em grande escala e cada um destes polímeros têm a sua própria característica de degradação. O polietileno é sensível à radiação UV e à oxidação enquanto o PET é sensível à hidrólise e ataque por ácidos fortes (LAPSHIN et al. 2010).

### 2.1 DEGRADAÇÃO DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)

Poli (tereftalato de etileno) (PET) é composto de ácido tereftálico (TPA) ligado a éster e etileno glicol (EC) (WEBB et al. 2013). São amplamente utilizados por causa de sua transparência, resistência e maleabilidade. No entanto, à sua alta cristalinidade o torna recalcitrante à despolimerização catalítica ou biológica devido à acessibilidade limitada das ligações éster. Em um contexto industrial, o PET pode sofrer a despolimerização por meio da quebra das ligações poliméricas por clivagem, gerando seus constituintes (FUKUSHIMA et al. 2011). Entretanto, as reciclagens químicas e mecânicas do PET não são consideradas vantajosas, por apresentarem altos custos de processamento e perda de propriedades. Por outro lado, a hidrólise enzimática pode apresentar algumas vantagens. Segundo Donelli (2010), a hidrólise enzimática de PET aconteceu usando a enzima cutinase, em sinergismo com a hidrólise alcalina, e como resultado foi observado modificações estruturais na superfície do PET que aumentaram sua hidroficialidade. Nos últimos anos, foram relatadas algumas enzimas (lipases, esterase, carboxilesterases e cutinases) produzidas por microrganismos capazes de degradar o PET pelo processo de clivagem de ligações éster (WEI et al. 2017).

Figura 1 ilustra a reação geral de degradação enzimática completa de PET, em que são formados seus monômeros, ácido tereftálico e etileno glicol.

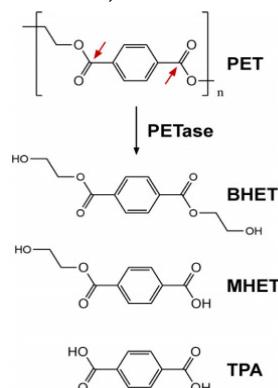
Figura 1- Reação geral da degradação enzimática de PET em meio aquoso.



Fonte: Costa et al. (2014).

Yoshida et al. (2016) descobriu a bactéria *Ideonella sakaiensis* 201 F6 e por meio de análises genéticas e bioquímicas, os autores identificaram enzimas envolvidas na hidrolise extracelular do PET e na subsequente via intracelular do catabolismo do PET-hidrolítico. Foi identificado que essa bactéria secreta uma enzima única conhecida como PETase, pela sua preferência pelo PET, semelhante a cutinase provocando a hidrolise do PET em bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET), Monoetil-2-hidroxietertereftalato (MHET) e Ácido tereftálico (TPA) (Fig. 2).

Figura 2 - Degradação de PET. A PETase catalisa a clivagem hidrolítica do PET para produzir BHET, MHET e TPA.



Fonte: Yoshida et al. (2016)

A PETase apresenta excelente desempenho na hidrólise de PET e possui um grande potencial em outras aplicações. Antes da descoberta dessa enzima, alguns trabalhos reportaram processos de degradação biológica de PET e a maioria utilizava as enzimas do gênero bacteriano *Thermobifida* (ROTH et. al., 2014; WEI, 2017), porém há estudos que empregaram outros microrganismos, como fungo filamentoso *Fusarium solani* (GOMES et. al., 2013) e a bactéria termofílica *Saccharomonospora viridis* (KAWAI et. al., 2014).

Recentemente, Costa (2018) analisou o comportamento da levedura *Yarrowia lipolytica* frente às moléculas da cadeia de produção do PET, visando o desenvolvimento de um processo para valorização do PET pós consumo. Neste estudo foi realizada

uma investigação do crescimento celular de *Yarrowia lipolytica* frente às moléculas como o ácido tereftálico (TPA), bis (2-hidroxietil) tereftalato (BHET), monoetíleno glicol (MEG), oligômeros de PET, pré-polímero de PET, PET amorfó e um plástico de recicladora. Os resultados foram obtidos através de análises de crescimento celular, medidas de pH, avaliação de consumo de glicose e das moléculas do PET por cromatografia líquida de alta eficiência, atividade de lipase, protease e outras esterases e análises microscópicas. As concentrações dos monômeros TPA e MEG, em solução, foram menores nos ensaios com o extrato de lêvedo 1% m/v e peptona 2% m/v. As células presentes nesses experimentos assimilaram estes substratos de forma mais eficiente do que os ensaios com extrato de lêvedo 1% m/v, peptona 2% m/v e glicose 2% m/v. Os experimentos com BHET apresentaram maior atividade enzimática, em 160 (118,09 U.L<sup>-1</sup>) e 250 rpm (384,9 U.L<sup>-1</sup>), demonstrando que este composto pode agir como um possível indutor no processo de produção de lipases por *Yarrowia lipolytica*. Nos processos de hidrólise enzimática, o tereftalato de Monoetil-2-hidroxietiltereftalato (MHET) foi o principal intermediário liberado no processo, seguido do TPA e BHET. Além da produção de lipases, *Y. lipolytica* possui grande potencial para expressão de outras esterases, que também podem agir na hidrólise enzimática de PET. Este fato foi constatado pela detecção de atividade sobre o substrato butirato de p-nitrofenila.

## 2.2 DEGRADAÇÃO DO POLIETILENO (PE)

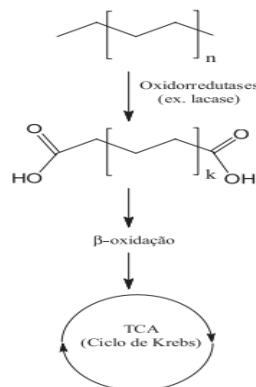
O polietileno (PE) é um dos polímeros comerciais mais versáteis, sua natureza semicristalina permite seu processamento em uma longa faixa de temperatura, onde a fase amorfá promove à flexibilidade e a fase cristalina a resistência (CHENG, 2008). Em decorrência da sua baixa biodegradabilidade, eles persistem no meio ambiente por muitas décadas porque a cinética de degradação biológica do PE é limitada por sua insolubilidade em água, ausência de grupos funcionais e alta massa molar. Para sua degradação são necessárias pré-tratamentos que promovam uma deterioração parcial do polímero, gerando grupos hidrolisáveis e moléculas com menor massa molecular, o que facilita e propicia o ataque microbiano (RESTREPO-FLÓREZ, 2014).

A literatura vem reportando espécies de microrganismos com atividade de degradação do PE, entre estes estão às espécies: *P. simplicissimum* YK, *Acinetobacter baumannii*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus terreus*, *Bacillus brevies*, *Bacillus circulans*, *Bacillus sphaericus*, *Brevibacillus parabrevis*, *Fusarium solani*, *Pseudomonas citronellolis*, *Rhodococcus ruber* e *Staphylococcus epidermidis* (YAMADA-ONODERA et al. 2001; XIAO et al. 2008; PRAMILA et al. 2012). Volke-Sepúlveda et al. (2001) observou o processo da estirpe *P. pinophilum* e das *A. niger*, na biodegradação do polietileno de baixa densidade (PEBD). Inicialmente o material polimérico foi oxidado termicamente, e depois incubado com tais fungos em meio com etanol e na ausência de etanol. Como resultado foi observado que o fungo *P.*

*pinophilum* foi mais eficiente no processo de biodegradação do PEBD em relação ao fungo *A. niger*, provavelmente porque o primeiro possui maior grau de inespecificidade em seu sistema enzimático, capaz de despolimerizar materiais ligninolíticos.

A figura 3 representa um mecanismo hipotético da degradação enzimática do PE já que esse mecanismo ainda não é bem elucidado.

Figura 3 - Mecanismo hipotético da Degradação enzimática de PE.



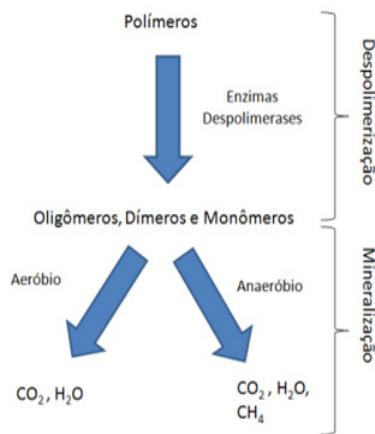
Fonte: Restrepo-Florez et al. (2014).

Os fatores abióticos podem atuar de forma sinérgica com o mecanismo biótico e dessa forma podem iniciar a oxidação das cadeias do PE. As enzimas oxidorredutase desempenham uma função importante, ocasionando o aumento da hidroficiade das cadeias alifáticas por meio de reações radicalares, formando agrupamentos carboxila que podem ser metabolizados pelas vias de -oxidação e pelo ciclo de Krebs (RESTREPO-FLOREZ et al. 2014).

### 3 . BIODEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS

Na biodegradação, o polímero e o microrganismo coabitam em um mesmo sistema em equilíbrio. Quando o mecanismo de sinalização do microrganismo identifica que a macromolécula encontra-se no entorno, e que precisa de enzimas específicas para a sua degradação, elas são produzidas e excretadas para o meio, com a finalidade de disponibilizar os monômeros, que podem atuar como fonte de carbono para o crescimento do microrganismo, sendo essa etapa a despolimerização (MULLER, 2003). Por outro lado ocorre à segunda etapa do processo chamada de mineralização, quando os fragmentos oligoméricos são suficientemente pequenos para serem transportados pelo interior dos organismos onde eles são transformados em biomassa microbiana, água e dióxido de carbono na presença de microrganismos aeróbicos e metano, gás carbônico e água em condições anaeróbicas. (FIG. 4) (PREMRAJ et al. 2004; INNOCENTINI-MEI, 2005; GHAFFARI, 2014).

Figura 4- Vias de degradação de polímeros por microrganismos.



Fonte: PREMRAJ et al. 2004

O processo é considerado lento, onde a fase de adaptação, conhecida também como fase lag, tem duração de aproximadamente 5 dias e a diminuição da massa molar numérica média da macromolécula, pode levar mais de 120 dias para apresentar mudanças expressivas (ZHAO, 2005).

Várias metodologias são usadas para caracterização da biodegradação, nesses métodos, diferentes parâmetros de medição são utilizados, como: medição do consumo de oxigênio, método de análise de superfície, avaliação das propriedades (por exemplo, mecânicas, químicas, termodinâmicas), teste enzimático, extensão de crescimento dos microrganismos sobre o polímero (CONATO & SUMERA 2012), perda de massa e medição de dióxido de carbono produzido (ROSA et al. 2003; ZHAO, 2005; GHAFFARI, 2014).

### 3.1 POLÍMERO BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros biodegradáveis podem oferecer soluções ideais em muitas aplicações, são encontrados em diversos segmentos de mercado: embalagem, horticultura, agricultura, automotivo, bens de consumo, entre outros, diminuindo os impactos ambientais. Segundo os dados apresentados pela European Bioplastics, o maior segmento dentro da indústria de biopolímeros é destinado ao mercado de embalagens. Além de promover a preservação do meio ambiente, os polímeros biodegradáveis podem diminuir a dependência do petróleo que a indústria dos polímeros sintéticos apresenta, uma vez que os polímeros biodegradáveis podem ser obtidos a partir de biopolímeros. A Tabela 1 apresenta alguns resultados encontrados na literatura sobre a biodegradação de polímeros.

Tabela 1 - Exemplos de literatura sobre biodegradação de polímeros.

Polímero	Microrganismo	Resultados observados	Meio	Referência
Policaprolactona (PCL)	<i>Penicillium oxalicum</i> (OGM)	100% de perda de massa do filme polimérico inicial.	Solo	LI et al. 2012

Polímero	Microrganismo	Resultados observados	Meio	Referência
Poliuretano (PU)	<i>Cladosporium cladosporioides</i> , <i>C. pseudocladosporioides</i> , <i>C. tenuissimum</i> , <i>C. asperulatum</i> , <i>C. montecillanum</i> , <i>Aspergillus fumigatus</i> e <i>Penicillium chrysogenum</i>	Perda de peso de um poliuretano de mais de 60% após a incubação com isolados fúngicos	Mineral	ÁLVAREZ-BARRAGÁN et al. 2016
Poliuretano (PU)	<i>Aspergillus tubingensis</i>	Resultados indicaram que esta cepa de <i>A. tubingensis</i> foi capaz de degradar o PU após dois meses em meio líquido, o filme foi totalmente degradado em pedaços menores.	Solo	KHAN et al. 2017.
Poliácido láctico (PLA)/ poli (etileno tereftalato) (PET)	<i>Arthrobacter sulfonivorans</i> , <i>Serratia plymuthica</i> , <i>Clitocybe sp.</i> , <i>Laccaria laccata</i>	A biodegradação foi mais rápida no PLA na presença das linhagens de <i>S. plymuthica</i> e <i>L. laccata</i> .	Solo	JANCZAK et al. 2018
Policaprolactona (PCL)/ polihidroxialcanoatos (PHA)	<i>Pseudomonas</i> e <i>Streptomyces</i>	Ambos os materiais apresentaram erosão superficial após 4 semanas de exposição a preparações proteicas totais de ambas as linhagens.	Óleo de cozinha usado	MANDIC et al. 2019.

Estudos sobre a biodegradação dos polímeros têm sido intensamente conduzidos e estão bem documentados por vários pesquisadores há alguns anos, principalmente o processo de biodegradação dos polímeros em solo. Li et. al., (2012), isolaram fungos do solo selecionados quanto à capacidade de formar zonas claras em placas de ágar com poli(caprolactona) emulsionada (PCL). A cepa mais ativa, designada como DSYD05, foi identificada como *Penicillium oxalicum* com base em características morfológicas e análise filogenética. O mutante DSYD05-1, obtido por mutagênese na luz ultravioleta da cepa DSYD05, foi mais efetivo na degradação do PCL. Os produtos de degradação de PCL foram analisados por espectrometria de massa; os resultados indicaram que o ácido 6-hidroxihexanoico foi produzido e assimilado durante o cultivo. A degradação do filme PCL pelo DSYD05-1 foi observada por microscopia eletrônica de varredura e foi indicativa de um processo de degradação em três estágios. A degradação de partes amorfas do filme precedeu a do centro cristalino e depois as regiões cristalinas periféricas.

Álvarez-Barragán et al. (2016) isolaram linhagens fúngicas capazes de crescer em meio mineral com um poliéster (PU) como única fonte de carbono. As seis melhores degradadores pertencem ao *Cladosporium cladosporioides* complexo, incluindo a espécie *C. pseudocladosporioides*, *C. tenuissimum*, *C. asperulatum*, e *C. montecillanum*; os outros dois foram identificados como *Aspergillus fumigatus* e *Penicillium chrysogenum*. O melhor degradador de Impranil, *C. pseudocladosporioides* cepa T1.PL.1, degradou até 87% após 14 dias de incubação.

Já Khan et al. (2017) avaliaram a capacidade de degradação de PU do fungo na presença de 2% de glicose após enterramento no solo. Os resultados indicaram que esta cepa de *A. tubingensis* foi capaz de degradar o PU. Notavelmente, após dois meses em meio líquido, o filme de PU foi totalmente degradado em pedaços menores. Com base em uma pesquisa bibliográfica, pode-se afirmar que este é o primeiro relato mostrando *A. tubingensis* capaz de degradar o PU. Este trabalho fornece uma visão sobre o papel de *A. tubingensis* na solução do dilema dos resíduos de PU através da biodegradação.

Janczak et al. (2018), tiveram como objetivo selecionar bactérias rizosféricas e fungos para acelerar a biodegradação de PLA e PET no solo onde espécies vegetais selecionadas eram cultivadas. A biodegradação das folhas analisadas foi mais rápida na presença das linhagens de *S. plymuthica* e *L. laccata*. A presença de PLA no solo inoculado reduziu o pH do solo e aumentou seu potencial redox , bem como aumentou a abundância de fungos e bactérias no solo. A experiência confirmou o efeito estimulante do *S. plymuthica* e Cepas de *L. laccata* na biomassa vegetal.

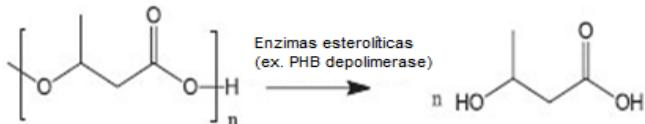
Os poliésteres oriundos dos ácidos hidrocarbonados têm sido alvo de atenção dos pesquisadores pelas suas propriedades mecânicas e potencial de biodegradabilidade. Dentro destes se destacam: PHB (poliéster alifático de origem microbiana) e o PBAT (poliéster aromático de origem petroquímica), cujos grupos ésteres sofrem ação microbiana, ou seja, hidrolise enzimática e degradação oxidativa (TSUJI et. al., 2002).

### 3.1.1 Biodegradação do poli-hidroxibutirato (PHB)

Os polímeros a base de PHAs têm como uma das propriedades originais a sua biodegradabilidade em vários ambientes, por esse motivo tem recebido interesse industrial devido à sua utilização como plásticos biodegradáveis e também biocompatíveis. O PHB é o principal representante da família de PHAs e vem sendo estudado por apresentar características interessantes, que se assemelham às do polipropileno (PP), polímero derivado do petróleo e de grande consumo (CHANDRA, 1998; FRANCHETTI & MARCONATO, 2006). O PHB pode ser degradado por ação de enzimas esterolíticas, como esterases, lipases e proteases. Na literatura é encontrado o uso de enzimas específicas, chamadas de PHB depolimerase (EC 3.1.1.75), e sua origem pode ser extracelular ou intracelular (LI et. al., 2012). Além disso, os resultados indicam que a taxa de degradação depende de fatores relacionados ao ambiente, como temperatura, umidade, pH e nutrientes disponíveis (MERGAERT et. al., 1995).

Os microrganismos capazes de degradar o PHB possuem a enzima PHB depolimerase, que é capaz de transformar a cadeia polimérica novamente em monômero de ácido 4-hidroxibutírico, que podem ser utilizados novamente como fonte de carbono. A Figura 5 ilustra a reação da degradação enzimática do PHB gerando o monômero (ácidos 4-hidroxibutírico).

Figura 5 - Degradação enzimática de PHB em meio aquoso.



Fonte: Costa et al. 2014.

As tiolases, proteínas envolvidas na degradação do PHB, são conhecidas por acetil-CoA aciltransferase ou tiolase -cetoacil-CoA (E.C. 2.3.1.9), possuem características que atuam em substratos de cadeias longas, e fazem parte do processo de oxidação dos ácidos graxos. Em geral, as tiolases catalisam a quebra reversível de 3-cetoacilCoA em acil-CoA e acetil-CoA (FIG. 6).

Figura 6 - Reação reversível catalisada pela -cetotiolase.



Volova et. al., (2011) estudaram a biodegradação de poli-hidroxialcanoatos (PHAs) em águas costeiras tropicais e a identificação de bactérias degradadoras de PHA. As amostras de polímeros incubadas em água do mar por 160 dias ficaram cobertas com biofilmes microbianos. Um total de 58 bactérias heterotróficas foram isoladas em culturas puras. Os microrganismos formadores de biofilme foram representados por diversos tipos morfológicos. As bactérias isoladas foram representadas pelos gêneros *Pseudomonas*, *Pseudoalteromonas*, *Corynebacterium*, *Staphylococcus*, *Planococcus*, *Micrococcus*, *Arthrobacter*, *Cellulomonas*, *Enterobacter*, *Bacillus* e *Gracilibacillus*. Já os fungos foram representados por *Aspergillus*, *Pinecillium*, *Trichoderma*, *Verticillium*, *Mucor* e *Malbranchea*. As taxas de biodegradação dos filmes de PHAs na água do mar foram maiores do que as dos aglomerados compactados.

Estudos têm demonstrado que a degradação, tanto extra como intracelular do PHB é um mecanismo complexo, onde várias despolimerase e outras enzimas, ainda não foram caracterizadas.

### 3.1.2 Biodegradação do poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)

O poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é um copoliéster alifático-aromático, termoplástico, sintético e apresenta um processo de degradação acelerado, podendo se degradar em algumas semanas em contato com o meio ambiente através da ação de enzimas naturais. Isso porque sua estrutura química é composta por uma fração alifática (butadieno adipato), responsável pela sua biodegradabilidade, e uma parte aromática (tereftalato), que fornece boas propriedades mecânicas, podendo ter um alongamento máximo de 700 % (SHAHARI et al. 2012).

A sua principal característica, degradabilidade, deve-se à presença de enzimas que fazem com que o PBAT se degrade completamente em poucas semanas. Esse processo vem sendo estudado há alguns anos, e os estudos são focados na

degradação em condições ambientais variáveis. Kijchavengkul et al. (2010) relataram as atividades microbianas no PBAT em ambiente de compostagem a altas temperaturas e pH. Já Witt et al. (2001) observaram que uma bactéria termofílica, *Thermomonospora fusca*, poderia monomerizar o PBAT a alta temperatura dentro de 3-4 semanas.

Alguns microrganismos já foram identificados como degradadores do PBAT, Kasuya et al. (2009) testou a ação de microrganismos do solo de três diferentes regiões do Japão. Corpos de provas de PBAT na forma de tiras do filme foram colocados em meio líquido e adicionadas amostras de microrganismos do solo. A cultura foi avaliada por 150 dias, com intervalos de 5 em 5 dias. Os produtos da degradação do PBAT foram avaliados no sobrenadante das culturas por cromatografia líquida, seguida de espectrometria de massa por ionização eletrospray. Os resultados mostraram que após 124 dias 95% do conteúdo de PBAT havia sido mineralizado em dióxido de carbono e que durante os períodos iniciais as tiras de PBAT que estavam em contato com os microrganismos do solo ficaram cobertas com biofilmes microbianos.

### 3.2 MICRORGANISMOS ENVOLVIDOS NA BIODEGRADAÇÃO

A presença de uma população contendo muitos tipos de microrganismos aumenta a biodegradação, onde as propriedades mecânicas, químicas e físicas são modificadas (LUCAS et al. 2008). Os principais tipos de microrganismos associados ao processo biodegradativo em habitats aquáticos ou terrestres correspondem às bactérias, fungos, protozoários e algas. Sendo responsáveis pela excreção de enzimas capazes de degradar até complexas moléculas poliméricas (VIDELA, 2003). Na literatura foram encontrados estudos de espécies de bactérias e fungos responsáveis pela biodegradação dos polímeros (VINHAS et al. 2007; GONÇALVES, 2009).

Segundo Paoli (2008), tipicamente o teste de biodegradabilidade é feito observando-se o crescimento da colônia de microrganismos em um meio de agar-agar. O meio contém todos os nutrientes necessários para a reprodução do microrganismo, exceto uma fonte de carbono (que deverá ser o polímero). A mistura típica de microrganismos usada nos testes é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2- Microrganismos tipicamente usados em testes de biodegradabilidade de polímeros.

Microrganismos	
Fungos	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus flavus</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Penicillium funiculosum</i> , <i>Pullularia pullulana</i>
Bactérias	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Bacillus Cereus</i> , <i>Coryneformes bacterium</i> , <i>Bacillus sp.</i>
Actinomicetas	<i>Streptomicetaceae</i>

Fonte: Paoli (2008)

Recentemente na literatura alguns autores já identificaram e estudaram espécies de bactérias e fungos que realizam a biodegradação de polímeros como apresentado nas tabelas 3 e 4.

Tabela 3 - Espécies de bactérias degradadores de polímeros.

Bactérias	Autor
Bacillus subtilis	Vimala et al. 2016
Bacillus sp. Rhodococcus sp.	Auta et al. 2018
Pseudomonas	Mandic, et al. 2019
Bacillus megaterium	Song et al. 2019

Tabela 4 - Espécies de fungos degradadoras de polímeros.

Fungos	Autor
Penicillium funiculosum	Vergara-Porras et al. 2016.
Zalerion maritimum	Paço et al. 2017
Aspergillus tubingensis	Khan et al. 2017
aspergillus niger	Mustapha et al. 2019

### 3.2.1 Microrganismos envolvidos na biodegradação dos polímeros em meio aquoso

A utilização dos microrganismos para o processo de biodegradação dos polímeros em meio aquoso será exemplificada, a partir de pesquisas que relataram esse processo em diversas ambientes.

Ohura et al. (1999) avaliaram a biodegradação das fibras de poli(ácido 3-hidroxialcanóico) por microrganismos degradadores em ambientes aquáticos, observaram, através dos ensaios de perda de massa, que em 28 dias o polímero foi 100% biodegradado, tanto nas águas doces como nas águas do mar. O número de microrganismos nas águas do mar da baía de Tóquio, das águas doces do lago e do rio foi de  $1,5 \times 10^3 / \text{ml}$   $3,0 \times 10^3 / \text{ml}$  e  $5,9 \times 10^5 / \text{ml}$ , respectivamente. Assim, as biodegradabilidades do polímero em águas naturais diminuíram na seguinte ordem: água doce do rio > água doce do lago > água do mar e os autores concluíram que taxa de biodegradação pode ser dependente do número total de microrganismos em uma água natural.

Carashi et al. (2002) testaram a biodegradabilidade do poli (3-hidroxibutirato) (PHB) puro e misturado com farinha de madeira nas porcentagens de 10 a 40% em água de córrego, que recebia o esgoto municipal por 300 dias. Em 180 dias as amostras de PHB/Madeira 40% foram totalmente consumidas. Concluiu que a biodegradação do material, está totalmente ligada ao tipo de enzima e microrganismo.

Os estudos sob condições controladas usando técnicas de caracterização padrão são necessários para entender o comportamento de degradação e fornecer uma base comparativa. Tsuji et al. (2002) realizou degradação comparativa de PCL, PLA (amorfo e cristalino) e PHB a 25 ° C por períodos predeterminados em água do mar do Oceano Pacífico. O PCL foi 25% degradado em 10 semanas enquanto PHB apenas em 9%.

Sudhakar et al. (2008) comprovaram a eficiência de microrganismos marinhos, especificamente *Bacillus* sp. e *Bacillus cereus*, na degradação do polietileno (PE), o experimento teve duração de 1 ano, pH 7,5 e temperatura 30 °C com o polímero como a única fonte de carbono. As perdas de massa das amostras termicamente tratadas foram de 19% para o polietileno de baixa densidade (PEBD) e 9% para o polietileno de alta densidade (PEAD).

Faria (2010) observou, em seu experimento de biodegradação de benda de PHB/PP, utilizando água do Rio Atibaia, que o PHB sofreu maior perda de massa (aproximadamente 100%) em relação à blenda de PHB/PP, enquanto que o PP não sofreu perda de massa significativa. Foi observada também uma diminuição nos índices de carbonila da fase cristalina do PHB. Como esse experimento foi realizado antes e após o descarte do efluente bruto de refinaria de petróleo, foi possível observar a presença de grande quantidade de actinobactéria *Gordonia polyisoprenivorans* após o descarte.

Neste trabalho, foi investigado o comportamento de degradação de cinco polímeros a partir da classe de polímeros biodegradáveis (poli(ácido lático-co-ácido glicólico) (PLGA), PCL, PLA, PHB, e PBAT, e o PET comercialmente útil para fins de comparação) sob condições controladas no laboratório. Curiosamente, observou-se 100% de degradação apenas para o PLGA, enquanto o PCL, o PLA e o PET não se degradaram totalmente (BAGHERI et al. 2017).

Recentemente, Dilkes-Hoffman et al. (2019) estudaram a taxa de biodegradação do PHA no ambiente marinho com o intuito de calcular o ciclo de vida do polímero. Foi determinado que a taxa média de biodegradação de PHA no ambiente marinho é de 0,04-0,09 mg·dia e que, por exemplo, uma garrafa de água de PHA demoraria entre 1,5 e 3,5 anos para ser completamente biodegradado.

#### 4 . CONCLUSÕES

Diante dos estudos expostos, obtidos por diversos autores, é possível concluir que existe uma variedade de microrganismo no ambiente aquoso capazes de realizar a biodegradação de diversos polímeros, e muitos vem sendo isolados e estudados a fim de descobrir espécies que produzem enzimas específicas capazes de degradar determinados materiais. Uma característica importante dos microrganismos

é a capacidade de se adaptarem a condições extremas e de produzirem grande quantidade de enzimas que podem degradar moléculas complexas de diferentes materiais. Tais características aliadas a diversos outros fatores tornam alguns microrganismos potenciais agentes de preservação do ambiente, especialmente no que diz respeito à biodegradação.

Apesar de vários autores avaliarem o processo de biodegradação nos materiais poliméricos, pesquisas sobre os mecanismos das reações ainda são escassas, fazendo-se necessário que haja um incremento de estudos relacionados aos efeitos abióticos na biodegradação e as rotas metabólicas envolvidas no processo.

## REFERÊNCIAS

ÁLVAREZ-BARRAGÁN J, DOMÍNGUEZ-MALFAVÓN L, VARGAS-SUÁREZ M, GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ R, AGUILAR-OSORIO G, LOZA-TAVERA H. Biodegradative activities of selected environmental fungi on a polyester polyurethane varnish and polyether polyurethane foams. *Appl Environ Microbiol.* v.82, p.5225–5235, 2016.

AUTA, H. S.; EMENIKE, C. U.; JAYANTHI, B.; FAUZIAH, S. H. Growth kinetics and biodeterioration of polypropylene microplastics by *Bacillus* sp. And *Rhodococcussp.* isolated from mangrove sediment. *Marine Pollution Bulletin*, 127, p. 15-21, 2018.

AZWA, Z. N.; Yousif, B. F.; Manalo, A. C.; Karunasena, W. A Review on the Degradability of Polymeric Composites Based on Natural Fibres. *Materials & Design*, v. 47, n. 5, p. 424-442, 2013.

BAGHERI, A. R.; LAFORSCH,C.; GREINER,A.; AGARWAL, S. Fate of So-Called Biodegradable Polymers in Seawater and Freshwater. *Global Challenges*. 1700048, 2017. DOI: 10.1002/gch2.201700048.

CAPELLETTI, R.I V. Avaliação da atividade de biocidas em biofilmes formados a partir de fluido de corte utilizado na usinagem de metais. 81f. Dissertação (Mestrado 62 em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

CARASCHI, J. C.; RAMOS, U. M.; LEÃO, A. L. Compósitos biodegradáveis de polihidroxibutirato (PHB) reforçado com farinha de madeira: propriedades e degradação. *Maringá*, v. 24, n. 6, p. 1609-1614, 2002.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. *Progress polym. sci.*, Elmsford, v. 23, n.7, 1998.

CHENG, J. J. Mechanical and Chemical Properties of High Density Polyethylene: Effects of Microstructure on Creep Characteristics, University of Waterloo, Canada, 2008.

CONATO, M.; SUMERA, F. J. Biodegradable polyesters and polyamides fromm difunctionalized lauric and coconut fatty acids. *Journal of Polymers and the Environment*. v.20, p.217, 2012.

COSTA, A. M. Investigação do consumo de moléculas da cadeia de produção do poli(tereftalato de etileno) (PET) por *Yarrowia lipolytica*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

DILKES-HOFFMAN, L., S. LANT, P. A., LAYCOCK, B., PRATT, S. The rate of biodegradation of PHA bioplastics in the marine environment: A meta-study. *Marine Pollution Bulletin*. v. 142, p.15-24, 2019.

DONELLI, I.; FREDDI, G.; NIERSTRASZ, V. A.; TADDEI, P. Surface structure and properties of poly-(ethylene terephthalate) hydrolyzed by alkali and cutinase. *Polym. Deg. Stab.* v.95, p.1542, 2010.

DVO ÁK, P. NIKEL, P. I., DAMBORSKÝ, J, DE LORENZO, V. Bioremediation 3.0: Engineering pollutant-removing bacteria in the times of systemic biology. *Biotechnol Adv* 35:845–866, 2017.

FARIA, A. U. MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Biodegradação de filmes de polipropileno (PP), poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e blenda de PP/PHB por microrganismos das águas do rio Atibaia. *Polímeros*, São Carlos, v. 20, n. 2, p. 141-147, 2010.

FECHINE, G. J. M. Fotodegradação de termoplásticos semicristalinos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1998.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros Biodegradáveis - Uma solução parcial para diminuir a quantidade de resíduos plásticos. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 811–816, 2006.

FUKUSHIMA, K.; COULEMBIER, O.; LECUYER, J. M.; ALMEGREN, H. A.; ALABDULRAHMAN, A. M.; ALSEWAILEM, F. D.; MCNEIL, M. A.; DUBOIS, F.; WAYMOUTH, R.M.; HORN, H. W.; RICE, J. E.; HEDRICK, J. L. Organocatalytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate). *J Polym Sci A*. v.49, p.1273–1281, 2011.

GHAFFARI MOSANENZADEH, S.; NAGUIB, H. E.; PARK, C. B.; ATALLA, N.; J. Effect of Biopolymer Blends on Physical and Acoustical Properties of Biocomposite Foams. *Polym. Sci. Part B: Polym. Sci.*, v.52, p.1002, 2014.

GOMES, D. S.; MATAMÁ, T.; CAVACO-PAULO, A.; CAMPOS-TAKAKI, G. M.; SALGUEIRO, A. A. Production of heterologous cutinases by *E. coli* and improved enzyme formulation for application on plastic degradation. *Electron. J. Biotechnol.* 2013. DOI: 10.2225/ vol16issue5-fulltext-12.

GONÇALVES, S. P. C. Biodegradação de filmes de PHBV, PCL, PP e blendas pela ação de micro-organismos de solo. Tese de doutorado, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2009.

INNOCENTINI-MEI, L. H.; MARIANI, P. D. S. C. Visão Geral sobre Polímeros ou Plásticos Ambientalmente Degradáveis. Campinas-SP, p.41, 2005.

JAMBECK, J. R.; GEYER, R.; WILCOX, C.; SIEGLER, T. R.; PERRYMAN, M.; ANDRADY, A.; NARAYAN, R.; LAW, K. L. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, v.347, p.768–771, 2015.

JANCZAK, K.; HRYNKIEWICZ, K.; ZNAJEWSKA, Z.; DABROWSKA, G. Use of rhizosphere microorganisms in the biodegradation of PLA and PETpolymers in compost soil. *International Biodeterioration e Biodegradation*. V.130, p. 65-75, 2018.

KASUYA, K.; ISHII, N.; INOUE, Y.YASAWA, K.; TAGAYA, Y.; YOUTSUMOTO, Y.; KAZAHAYA, J.; NAGAI, D. Characterization of a mesophilic aliphatic-aromatic copolyester-degrading fungus. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, p. 1190-1196. 2009.

KAWAI, F.; ODA, M.; TAMASHIRO, T.; WAKU, T.; TANAKA, N.; YAMAMOTO, M.; MIZUSHIMA, H.; MIYAKAWA, T.; TANOKURA, M. A novel  $\text{Ca}^2+$  -activated, thermostabilized polyesterase capable of hydrolyzing polyethylene terephthalate from *saccharomonospora viridis* AHK190. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* v.98(24), p.10053-64, 2014. doi: 10.1007/s00253-014-5860-y.

KHAN, S.; NADIR, S.; SHAN, Z. U.; SHAH, A. A. KARUNARATHNA, S. C.; XU, J. KHAN, A. MUNIR, S.; HASAN, F. Biodegradation OF POLYESTER POLYURETHANE BY ASPERGILLUS TUBINGENSIS. ENVIRONMENTAL POLLUTION V. 225, P. 469-480, 2017.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; SELKE, S.; NGOUAJIO, M.; FERNANDEZ, T. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, p. 2641-2647, 2010.

LAPSHIN, R. V.; ALEKHIN A. P.; A. KIRILENKO, G.; ODINTSOV, S. L.; KROTKOV , V. A. Vacuum ultraviolet smoothing of nanometer-scale asperities of poly(methyl methacrylate) surface. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. v.4 (1): p. 1–11, 2010. doi:[10.1134/S1027451010010015](https://doi.org/10.1134/S1027451010010015). ISSN 1027-4510.

LI, F.; YU, D.; LIN, X.; LIU, D.; XIA, H.; CHEN, S.; WORLD J. Biodegradation of poly( -caprolactone) (PCL) by a new *penicillium oxalicum* strain DSYD05-1. *Microbiol. Biotechnol.* v.28, p.2929, 2012.

LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVASAUCEDO, J-E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. *Chemosphere*, v. 73, p. 429-442, 2008.

MANDIC, M.; SPASIC, J.; PONJAVIC, M.; NIKOLIC, M. S.; COSOVIC, V. R.; O'CONNOR K. E.; NIKODINOVIC-RUNIC, J; DJOKIC, L.; JEREMIC, S. Biodegradation of poly( -caprolactone) (PCL) and medium chain length polyhydroxyalkanoate (mcl-PHA) using whole cells and cell free protein preparations of *Pseudomonas* and *Streptomyces* strains grown on waste cooking oil. *Polymer Degradation and Stability*. v.62, p.160-168, 2019.

MENEZES, F. P., BEVILACQUA, C. B., SULZBACHER, M. A., ANTONIOLLI, Z. I., JACQUES, R. J.R S. Capacidade dos fungos lignocelulolíticos em degradar polímeros de lodo de esgoto. *Revista de Ciências Agrárias*, 40(3), 515-524, 2017. <https://dx.doi.org/10.19084/RCA16165>.

MERGAERT, J.; WOUTERS, A.; ANDERSON, C.; SWINGS, J. In-situ degradation of poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate-Co-3-hydroxyvalerate) in natural waters. *Can. J. Microbiol.* V.41, p.154-159, 1995.

MONROE, D. Looking for Chinks in the Armor of Bacterial Biofilms. *PLoS Biol.* v.5 p.307, 2007 <https://doi.org/10.1371/journal.pbio.0050307>.

MÜLLER, R. J. Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing. In: Steinbüchel A. *Biopolymers*, v. 10. p.516, 2003.

MUSTAPHA, F.A.; JAI J.; NIK RAIKHAN, N. H.; SHARIF, Z.I. M.; YUSOF, N.M. Response surface methodology analysis towards biodegradability and antimicrobial activity of biopolymer film containing turmeric oil against *aspergillus niger*. *Food Control*. v. 99, p. 106-113, 2019.

OHURA, T. AOYAGI, Y. TAKAGI, K. YOSHIDA, Y. KASUYA, DOI, Y. Biodegradation of poly(3-hydroxyalkanoic acids) fibers and isolation of poly(3-hydroxybutyric acid)-degrading microorganisms under aquatic environments. *Polymer Degradation and Stability*. v.63, p. 23-29, 1999.

PAÇO, A; DUARTE, K.; DA COSTA, J .P.; SANTOS, P. S. M.; PEREIRA, R.; PEREIRA, M. E. Biodegradation of polyethylene microplastics by the marine fungus *Zalerion maritimum*. *Science of the Total Environment*, 586, 10-17, 2017.

PAOLI, M. A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. São Paulo: Editora Artliber, 2008.

PRAMILA, R.; PADMAVATHY, K.; RAMESH, K. V.; MAHALAKSHMI, K.; J. *Bacteriol. Res.* v4, p.9, 2012.

PREMRAJ, R.; DOBLE, M. Biodegradation of Polymers. *Indian Journal of Biotechnology*, v. 4, p 186-193, abr. 2004.

ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R. Biodegradação: um ensaio com polímeros. Itatiba: Moara; Bragança Paulista: São Francisco, p.112, 2003.

ROTH, C.; WEI, R.; OESER, T.; THEN, J.; FÖLLNER, C.; ZIMMERMANN, W.; STRÄTER, N.; Appl. Microbiol. Biotechnol. 2014. doi 10.1007/s00253-0145672-0.

SHAHLARI, M., LEE, S. Mechanical and morphological properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and poly(lactic acid) blended with organically modified silicate layers. Polymer Engineer Science, v. 52, n. 7, p. 1420-1428, 2012.

SONG, T., LI, S., LU, Y., YAN, D., SUN, P., BAO, M., LI, Y., Biodegradation of hydrolyzed polyacrylamide by a *Bacillus megaterium* strain SZK-5: Functional enzymes and antioxidant defense mechanism, Chemosphere (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.143>.

SUDHAKAR, M.; DOBLE, M.; MURTHY, PS.; VENKATESAN, R. Marine microbe-mediated biodegradation of low- and high-density polyethylenes. Int Biodeterior Biodegradation 2008;61:203–13.

TSUJI, H.; SUZURYOSHI, K. Environmental degradation of biodegradable polyesters Poly( - caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in controlled static seawater. Polymer Degradation and Stability, Inglaterra, v. 75, p. 347-355, 2002.

VERGARA-PORRAS, B.; PÉREZ-GUEVARA, F.; RODRÍGUEZ, J. N. Using morphological structure of *Penicillium funicul-sumas* a bioavailability index during the biodegradation of PHB, PCL and their blends. New Biotechnology. v. 33, p.3, 2016.

VIMALA P. P.; LEA, M. Biodegradation of Polyethylene using *Bacillus subtilis*. Procedia Technology v.24 , p.232 – 239, 2016.

VINHAS, G. M.; ALMEIDA, Y. M. B.; LIMA, M. A. G. A. Estudo das propriedades e biodegradabilidade de blendas de poliéster/amido submetidas ao ataque microbiano. Quimica Nova, v. 30, p. 7, 1584-1588, 2007.

VOLKE-SEPÚLVEDA, T.; SAUCEDO-CASTAÑEDA, G.; GUTIÉRREZ-ROJAS, M.; MANZUR, A.; FAVELA-TORRES, E. Thermally Treated Low Density Polyethylene Biodegradation by *Penicillium pinophilum* and *Aspergillus niger*. Journal of Applied Polymer Science, v. 83, p. 305-314, 2001.

VOLOVA, T. G.; BOYANDIN, A. N.; VASILEV, A. D.; KARPOV, V. A.; KOZHEVNIKOV, S. V.; PRUDNIKOVA, V. P.; RUDNEV, B.; XUAN, V. DUNG, I. I. Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in the South China Sea and identification of PHAdegrading bacteria. Microbiology, v. 80, p.252, 2011.

WEBB H, ARNOTT J, CRAWFORD R & IVANOVA E. Plastic degradation and its environmental implications with special reference to poly(ethylene terephthalate). Polymers v.5, p.1–18, 2013.

WEI, R.; ZIMMERMANN, W. Microbial enzymes for the recycling of recalcitrant petroleum-based plastics: how far are we? Microb Biotechnol. v.10, p.1308–1322, 2017.

WITT, U.; EINING, T.; YAMAMOTE, M.; KLEEBERG, I.; DECWER, W.-D.; MÜLLER, R.-J. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolymers: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. Chemosphere, v. 44, p. 289-299, 2001.

XIAO, Y.; CUMMINS, D.; PALMANS, A. R. A.; KONING, C. E.; HEISE, A. Synthesis of biodegradable chiral polyesters by asymmetric enzymatic polymerization and their formulation into microspheres. Soft Matter. v.4, p.593, 2008.

YAMADA-ONODERA, K.; MUKUMOTO, H.; KATSUYAYA, Y.; SAIGANJI, A.; TANI, Y. Degradation of Polyethylene by a fungus, *Penicillium simplicissimum* Yk. *Polymer Degradation and Stability*. v.72, p. 323-327, 2001.

YOSHIDA, S.; HIRAGA, K.; TAKEHANA, T.; TANIGUCHI, I.; YAMAJI, H.; MAEDA, Y.; TOYOHARA, K.; MIYAMOTO, K.; KIMURA, K.; ODA, K. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate). *Science*, v.351 p. 1196- 1199, 2016.

ZAIKOV, G.; GUMARGALIEVA, K. Biodegradation of Polymeric Materials. Generalized Kinetic Data. *Chemistry and Chemical Technology*, v. 4, n. 3, 2010.

Zhao, J-H.; Wang, X-Q.; Zeng, J.; Yang, G.; Shi, F-H.; Yan, Q.; J. Influencing Factors and Process on in Situ Degradation of Poly(Butylene Succinate) Film by Strain *Bionectria ochroleuca* BFM-X1 in Soil. *Appl. Polym. Sci.*, 97, 2273, 2005.

ZHENG Y, YANFUL EK, BASSI A. S. A review of plastic waste biodegradation. *Crit Rev Biotechnol.* v.25, p.243–250, 2005.

# CAPÍTULO 4

## ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E TÉRMICA DO PLA PROCESSADO POR MANUFATURA ADITIVA

Data de submissão: 02/08/2020

Data de aceite: 15/10/2020

### Felipe Lopes Fonseca da Silva

Faculdade de Tecnologia de Sorocaba  
Sorocaba/SP  
<https://orcid.org/0000-0002-3678-8528>

Nirlei Santos de Lima  
Faculdade de Tecnologia de Sorocaba  
Sorocaba/SP  
<https://orcid.org/0000-0002-7049-0397>

### Luciana Sgarbi Rossino

Faculdade de Tecnologia de Sorocaba  
Universidade Federal de São Carlos – Campus  
Sorocaba  
Sorocaba/SP  
<https://orcid.org/0000-0003-2755-8349>

### Marcos Dorigão Manfrinato

Faculdade de Tecnologia de Sorocaba  
Sorocaba/SP  
<https://orcid.org/0000-0001-9076-3113>

**RESUMO:** A Indústria 4.0 vem ganhando destaque nos últimos anos com a implementação de seus pilares tecnológicos dentro das indústrias. Um desses pilares é a Manufatura Aditiva, uma tecnologia que tem como objetivo a criação rápida de peças com formas complexas a partir de um desenho CAD (Computer Aided

Design). O Poli (ácido lático) - PLA, é um dos materiais mais usados na fabricação de aditivos técnicos FDM (Modelagem por fusão e deposição), pelo seu baixo custo do material e fácil processamento. O objetivo deste trabalho é verificar a influência do grau de preenchimento nas propriedades físicas e mecânicas do PLA impresso por FDM. Os corpos de prova foram desenhados no software 3D, e o material impresso variando os parâmetros (perímetro e preenchimento) no software de fatiamento. Após, o material impresso foi caracterizado pela técnica de análise térmica realizada por calorímetro diferencial de varredura – DSC e as propriedades mecânicas foram determinadas por ensaio de tração e flexão a três pontos. Foi possível identificar que a resistência mecânica foi superior para corpos de prova que apresentam perímetro e maiores preenchimento das camadas impressas, e deformação plástica superior no corpo de prova com menor preenchimento. A análise térmica comprovou que os filamentos de PLA colorido (amarelo e marrom) necessita de maior fluxo de calor, temperatura de 220°C para que o polímero tenha viscosidade suficiente para passar pelo bico de extrusão sem entupimento devido ao pigmento utilizado para dar a cor ao PLA.

**PALAVRAS-CHAVE:** DSC, PLA, Manufatura Aditiva, Ensaio de Tração, Ensaio de Flexão a 3 Pontos.

# STUDY OF THE MECHANICAL AND THERMAL CHARACTERIZATION OF PLA PROCESSED BY ADDITIVE MANUFACTURING

**ABSTRACT:** Industry 4.0 has been gaining prominence in recent years with the implementation of its technological pillars within the industries. One of these pillars is Additive Manufacturing, a technology that aims to quickly create parts with complex shapes from a CAD (Computer Aided Design) design. Poli (lactic acid) - PLA, is one of the most used materials in the manufacture of technical additives FDM (Modeling by melting and deposition), due to its low material cost and easy processing. The objective of this work is to verify the influence of the degree of filling in the physical and mechanical properties of the PLA printed by FDM. The specimens were designed in the 3D software, and the printed material varying the parameters (perimeter and filling) in the slicing software. Afterwards, the printed material was characterized by the thermal analysis technique carried out by differential scanning calorimeter - DSC and the mechanical properties were determined by a three-point flexural and tensile test. It was possible to identify that the mechanical resistance was higher for specimens that have a perimeter and greater filling of the printed layers, and higher plastic deformation in the specimen with less filling. The thermal analysis proved that the colored PLA filaments (yellow and brown) need a higher heat flow, temperature of 220 ° C so that the polymer has enough viscosity to pass through the extrusion nozzle without clogging due to the pigment used to give the color to the PLA.

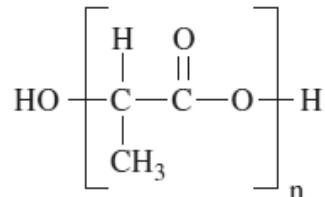
**KEYWORDS:** DSC, PLA, Additive Manufacturing, Tensile Test, 3 Point Bending Test

## 1 . INTRODUÇÃO

Buscando soluções tecnológicas desde a primeira revolução industrial, implementaram em 2011 o conceito denominado “Indústria 4.0”, e a partir disso, diversas empresas com o apoio do governo começaram a desenvolver tecnologia de forma estratégica, para assim, o país desenvolvedor se tornar uma grande potência industrial. Importante ressaltar também que desde então, o interesse acadêmico/ científico, empresarial e político vem aumentando nos últimos anos<sup>(1)</sup>. Um dos pilares da Indústria 4.0 é a Manufatura Aditiva (Impressão 3D), conhecida também como Prototipagem Rápida e Fabricação Rápida, que consiste em uma tecnologia de produção de peças tridimensionais, a partir de um desenho CAD (Computer Aided Design). Entre as diversas técnicas utilizadas, se destacam as técnicas de SLS (Sinterização Seletiva a Laser) que produz peças poliméricas e metálicas através da sinterização do laser no pó; SLM (Fusão Seletiva a Laser) e DMLS (Sinterização Direta de Metal a Laser) que se assemelham com a técnica SLS, porém, focando principalmente na fabricação de peças metálicas; FDM (Modelagem por Fusão e Deposição), técnica considerada a mais utilizada dentro da Manufatura Aditiva devido ao seu baixo custo de produção, tanto do equipamento como da matéria-prima, que normalmente são filamentos de materiais poliméricos <sup>(2,3 )</sup>.

Os primeiros materiais utilizados pela técnica de FDM foram os polímeros, que devido ao seu baixo ponto de fusão se tornam acessíveis à utilização de quase todas as categorias nessa técnica. O Poli (Ácido Lático) – PLA, é um poliéster alifático que possui origem pela polimerização do ácido lático fermentado, sendo assim, um poliéster sintetizado quimicamente (<sup>4, 5</sup>). Estrutura do PLA apresentada na Figura 1.

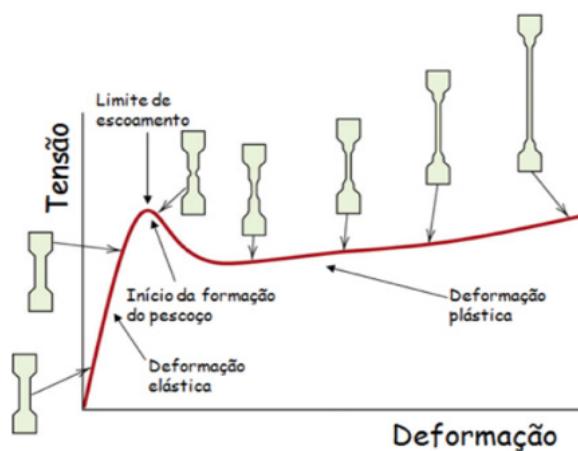
Figura 1 – Estrutura Molecular do Poli (Ácido Lático) (BARTOLOMEI, 2016) [6].



O PLA possui excelentes propriedades físicas e mecânicas, tendo elevado módulo elástico, rigidez, comportamento termoplástico, biocompatibilidade, etc. Sua temperatura de transição vítreia é de 55°C e de fusão é de 175°C, necessitando ser processado em aproximadamente 190°C (<sup>6</sup>). Em condições extremas como alta temperatura e elevada umidade, o material irá degradar-se rapidamente. Já em condições normais o material se mantém estável durante anos (<sup>7, 8, 9</sup>).

Para validar a resistência mecânica do material, existem diversos ensaios, dentre eles: tração, flexão, compressão, cisalhamento, entre outros. O ensaio de tração e flexão estão entre os principais ensaios mecânicos, que através de um gráfico tensão-deformação, obtém-se os dados como módulo de elasticidade; tensão e deformação no escoamento; limite de resistência; tensão e deformação na ruptura, e tenacidade são analisados. Na Figura 2, é possível ver alguns parâmetros obtidos nas curvas do ensaio de tração para materiais polímeros termoplásticos (<sup>10</sup>).

Figura 2 - Curva tensão-deformação para polímero submetido ao ensaio de tração [10].



## 2 . MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAL

O material utilizado nesta pesquisa foi o Poli (Ácido Lático) – PLA. Para elaboração dos corpos de prova através da manufatura aditiva foram utilizados filamentos de PLA com diâmetro de 1,75mm.

### 2.2 MANUFATURA ADITIVA – FDM

A Figura 4 apresenta todas as etapas para a fabricação de um objeto pela técnica FDM.

Para o presente trabalho foram criados os corpos de prova de tração e flexão no software 3D “SolidWorks”, Figura 3(a), obedecendo às dimensões estabelecidas nas normas (ASTM D638-03 e ASTM D790-16), conforme apresentado nas Figura 4(a) e Figura 4(b) (<sup>11, 12</sup>). Após criar o desenho 3D, criou-se o arquivo com extensão em “STL” para que seja fatiado pelo software de fatiamento “Slic3r”, Figura 3(b), sendo que cada fatiamento corresponde ao preenchido produzido pelo bico da impressora 3D (Figura 3(c)) e os parâmetros inseridos no software de fatiamento estão apresentados na Tabela 1. Após a determinação do fatiamento do objeto 3D, ocorre a geração de um arquivo em “.GCODE” para a movimentação da impressora 3D realizar o preenchimento de cada fatia e produzir o produto camada por camada, Figura 3(d).

Figura 3 – Representação esquemática do princípio básico de Manufatura Aditiva - FDM.

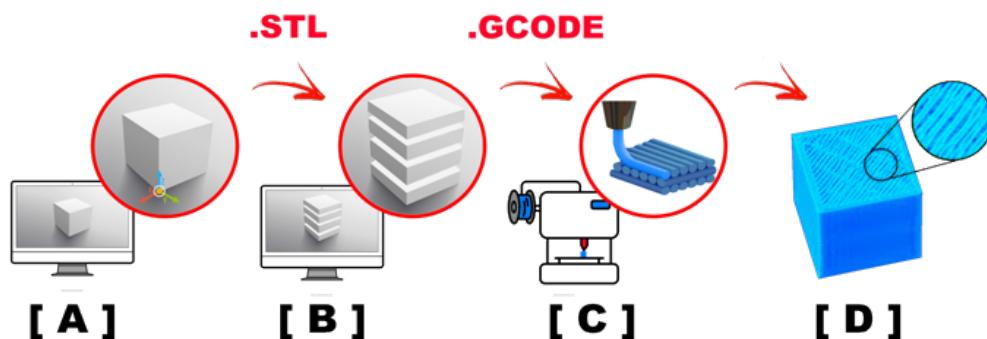
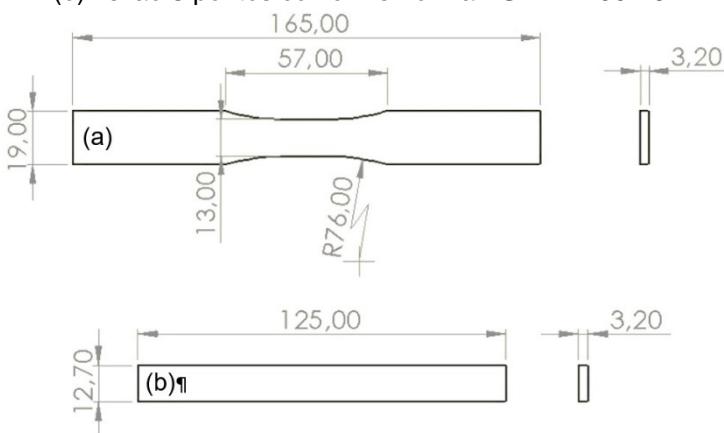


Figura 4 – Dimensão dos corpos de prova (mm), (a) tração conforme norma ASTM D638-03; (b) flexão 3 pontos conforme norma ASTM D790-16.



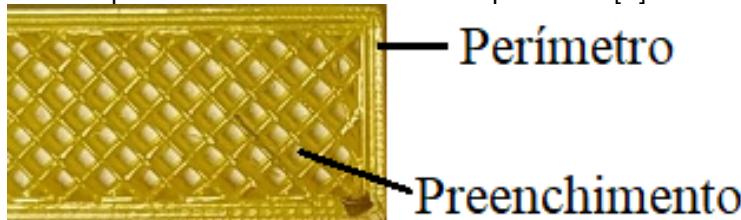
A determinação dos parâmetros de extrusão do filamento de PLA, Tabela 1, é importante para que o fluxo de material seja constante no bico de extrusão da impressora 3D e o aquecimento da mesa onde ocorre a impressão é feita para não ocorrer o empenamento das amostras e devido ao resfriamento das camadas impressas, dessa forma, manter a mesa aquecida diminui a velocidade de resfriamento e tem-se uma melhor adesão do objeto que está sendo impresso para evitar o empenamento do objeto.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados para a impressão do material Poli (Ácido Lático) – PLA.

Material	PLA
Temperatura Bico (°C)	210
Temperatura Mesa (°C)	80
Velocidade de impressão (mm/s)	20

Neste trabalho manteve-se os parâmetros da Tabela 1 e o diâmetro do bico de impressão de 0,4mm constante e variou-se os parâmetros de preenchimento e perímetro. A Figura 5 ilustra o perímetro e o preenchimento de uma peça impressa.

Figura 5 – Aspecto visual da superfície impressa em 3D de uma peça com 25% de preenchimento e 3 camadas de perímetro [13].



Para a impressão dos corpos de prova foi utilizada uma impressora 3D da marca Voolt3D modelo Gi3, pertencente ao Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfície da FATEC de Sorocaba. A Tabela 2 apresenta os parâmetros de impressão com e sem perímetro e preenchimento dos corpos de prova para avaliar a relação de resistência mecânica em tração em relação ao perímetro

Tabela 2 – Parâmetros de impressão com a utilização ou não do perímetro e o respectivo preenchimento.

Preenchimento (%)	30	70	100	30	70	100
Perímetro (camadas)		3			0	
Quantidade de Corpos de Prova		2			2	

Para verificar a influência do preenchimento, foram impressos corpos de prova de tração e flexão com os parâmetros de impressão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros para imprimir os corpos de prova para a caracterização mecânica do material.

Caracterização Mecânica – Ensaio de Tração				
Preenchimento (%)	25	50	75	100
Perímetro			3	
Corpos de Prova			3	

Caracterização Mecânica – Ensaio de Flexão				
Preenchimento (%)	25	50	75	100
Perímetro			3	
Corpos de Prova			3	

### 2.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Os ensaios mecânicos de tração e flexão de 3 pontos foram realizados em tréplica em uma máquina universal da marca EMIC modelo DL 3000 com capacidade de 300kN e extensômetro, na FATEC Sorocaba. No ensaio de tração, foi utilizada uma velocidade de deformação de 4mm/min, já no ensaio de flexão foi utilizada uma velocidade de deformação de 2mm/min. Ambos os ensaios tiveram como principal objetivo os valores de módulo elástico( $E$ ), tensão máxima( $\sigma_{max}$ ) e tensão de escoamento( $\sigma_{esc}$ ).

### 2.4 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA

Para visualizar a superfície de fratura dos corpos de prova de tração e flexão, foi utilizado um estereoscópio da marca Wireless Microscope modelo Magnification 500x. Com o auxílio do estereoscópio foi analisado o ângulo de dobramento e fratura dos corpos de prova de flexão.

Para uma melhor análise da superfície de fratura dos corpos de prova de tração, foram realizadas imagens com o auxílio do MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) / EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), da UNESP Campus de Sorocaba, da marca JEOL, modelo JSM-6010LA. Para esta análise, a metalização dos corpos de prova realizados com ouro e paládio.

### 2.5 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A análise térmica do PLA foi realizada em 3 cores de PLA (marrom, amarelo e natural sem pigmento) utilizando um equipamento de DSC - Calorímetro Diferencial de Varredura da marca Netzch Proven Excellence, modelo DSC204, realizado na empresa Schaeffler Brasil Sorocaba. A análise possuiu range de 90/20 (K/min) / 210, Atmosfera controlada de O<sub>2</sub>: 20,0 (ml/min) e N2 20,0 (ml/min) e Corrente de 800 mA.

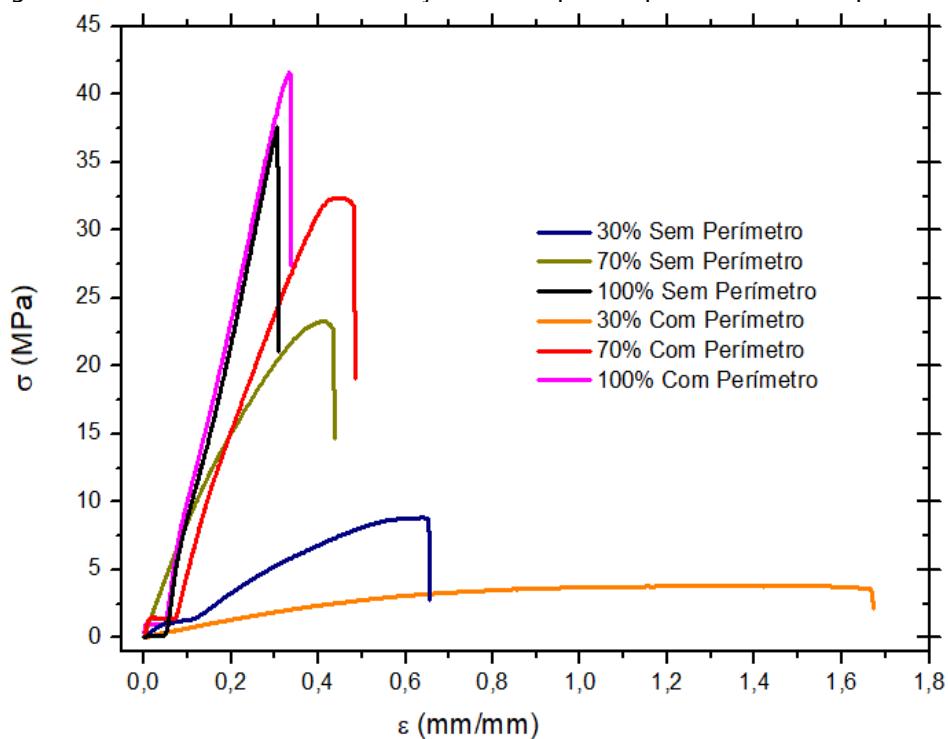
## 3 . RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados do ensaio de tração foram analisados primeiramente variando o perímetro e posteriormente o preenchimento.

### 3.1 PERÍMETRO - ENSAIO DE TRAÇÃO

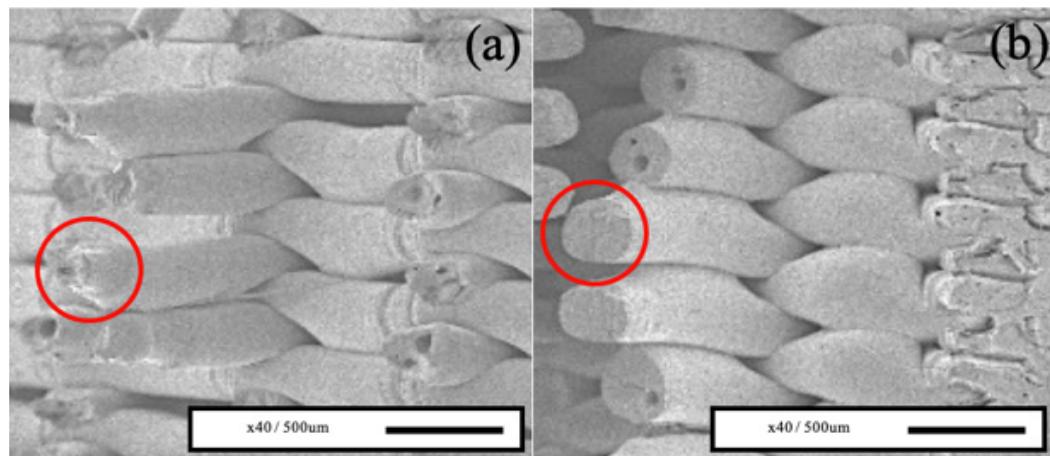
A Figura 6 ilustra o gráfico dos ensaios de tração dos corpos de prova com e sem perímetro e variando o preenchimento interno de 30%, 70% e 100%. Os corpos de prova com perímetro foram os que apresentaram maiores resistências a tração, com exceção da condição com 30% de preenchimento, que apresentou maior deformação e menor tensão. O perímetro elimina a concentração de tensão na superfície do corpo de prova de tração, pois o preenchimento feito em camadas alternadas com inclinação de 45° e camada posterior é feita em um ângulo de 135° em relação ao plano de preenchimento do plano anterior. Dessa forma, o perímetro confere ao corpo de prova bom acabamento superficial e melhor resistência a tração.

Figura 6 – Gráfico Tensão x Deformação dos corpos de prova com e sem perímetro.



A análise da superfície de fratura do corpo de prova sem perímetro está apresentada na Figura 7(a) e observa-se que a tensão exercida pelo ensaio de tração foi direcionada ao preenchimento, formando assim uma fratura dúctil no preenchimento. Já no corpo de prova com perímetro, Figura 7(b), foi possível identificar que o perímetro serviu como suporte, diminuindo a concentração de tensão na extremidade do corpo de prova, gerando assim uma fratura frágil no preenchimento, ocorrendo o cisalhamento perpendicular no sentido do carregamento de tração, não ocorrendo deformação no preenchimento.

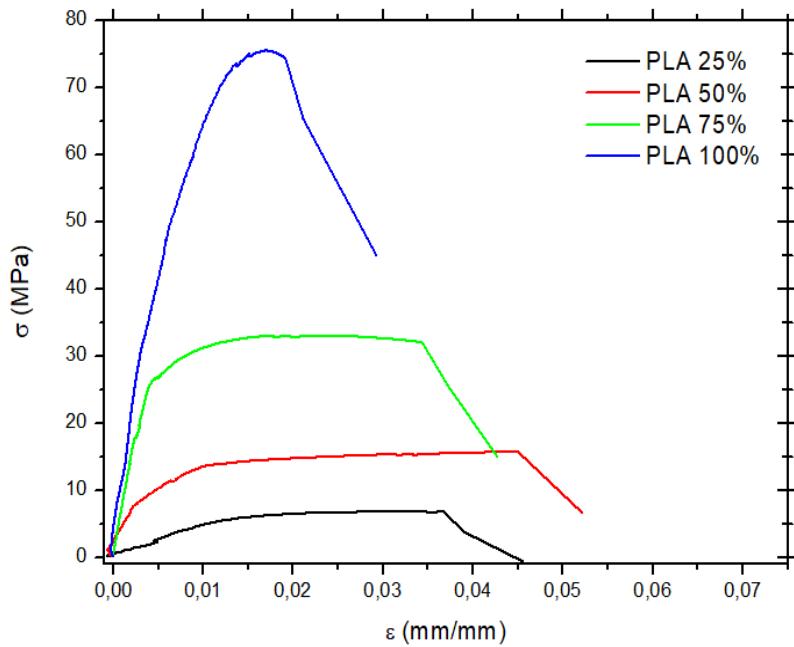
Figura 7 – Superfície de Fratura do corpo de prova de tração (a) sem perímetro; (b) com perímetro.



### 3.2 PREENCHIMENTO - ENSAIO DE TRAÇÃO

Como foram ensaiados corpos de prova variando o preenchimento, o melhor resultado em tração (tensão máxima) ocorreu para o preenchimento de 100%, conforme ilustra a Figura 8. O desenvolvimento de produtos impressos por manufatura aditiva que serão funcionais devem ser produzidos com 100% para suportarem maiores tensões trativas. O preenchimento de 100% também apresentou maior modulo elástico, 13,595 MPa.

Figura 8 – Gráfico Tensão x Deformação do PLA no Ensaio de Tração.



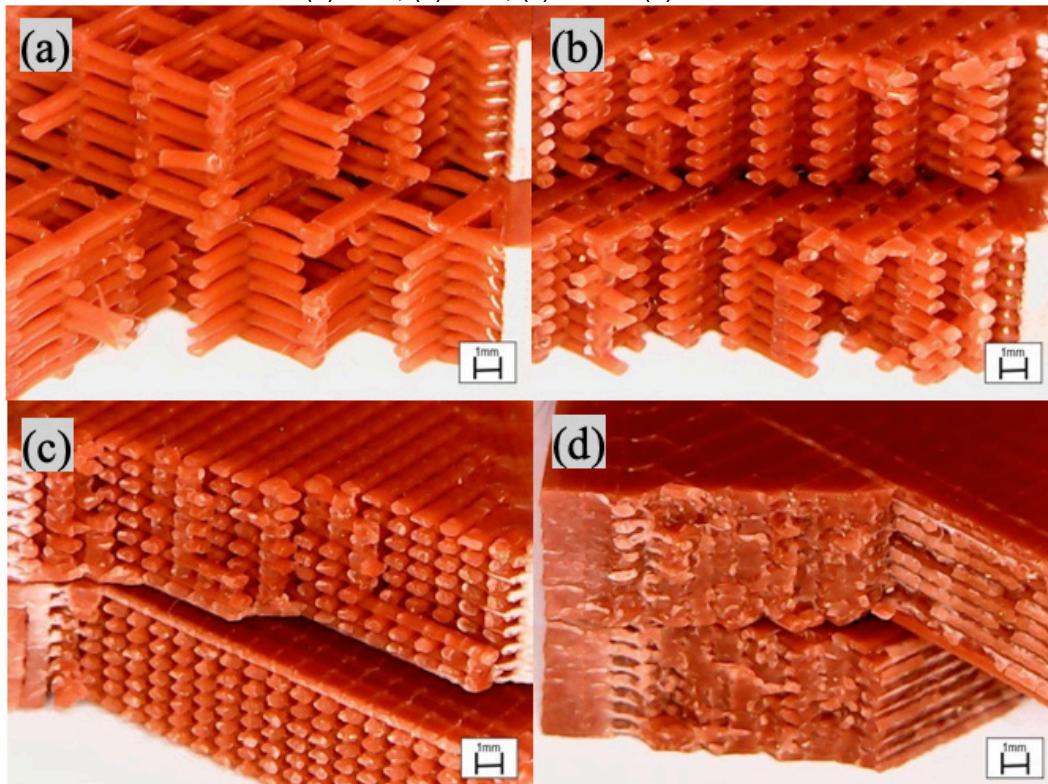
As propriedades obtidas nos ensaios de tração estão apresentadas na Tabela 3. Como já observado na Figura 8 a melhor condição de propriedades mecânicas de tração ocorre para o preenchimento de 100% e com perímetro. Esse aumento nas propriedades de tração ocorre com o aumento do preenchimento, decorrência da união das camadas, que em maior quantidade o material se torna o mais coeso e com uma menor quantidade de poros, propiciando uma maior resistência à tração ao material.

Tabela 3 - Tensão máxima ( $\sigma_{max}$ ), módulo elástico (E) e tensão de escoamento ( $\sigma_{esc}$ ) para diferentes preenchimentos no ensaio de tração.

Preenchimento	25%	50%	75%	100%
$\sigma_{max}$ (MPa)	4,273	9,753	20,440	46,759
$\pm DP$	1,020	1,054	1,685	1,194
$\sigma_{esc}$ (MPa)	4,203	8,590	18,540	39,090
$\pm DP$	0,951	0,955	1,955	1,308
E (GPa)	2,654	5,280	3,375	13,595
$\pm DP$	0,767	0,813	1,123	1,406

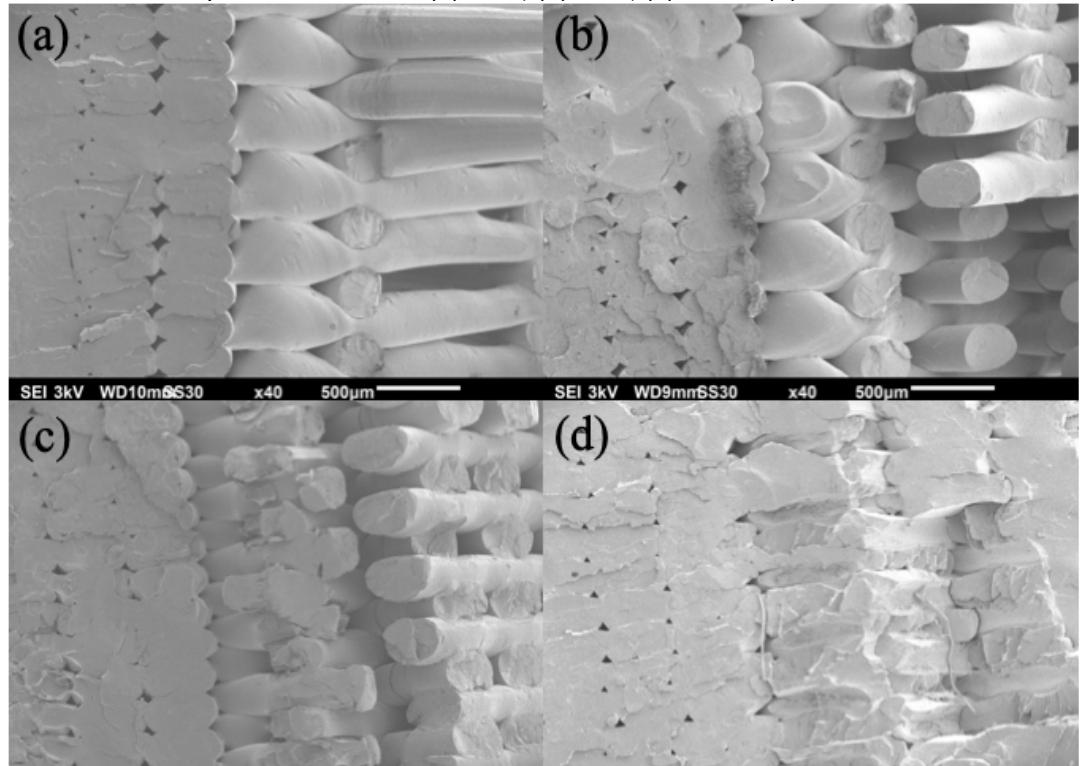
A superfície de fratura do corpo de prova ensaiado em tração está apresentada na Figura 9. É possível identificar a união das camadas, quanto maior o preenchimento, maior a união entre os fios extrusados em cada camada. Observa-se que a fratura ocorre de maneira frágil entre os fios do preenchimento e no perímetro ocorre a deformação até a fratura, como ilustra a Figura 9.

Figura 9 – Superfície de fratura dos corpos de prova de tração com perímetro e preenchimento, (a) 25%, (b) 50%, (c) 75% e (d) 100%.



As superfícies de fraturadas dos corpos de prova de tração foram analisadas com auxílio do MEV, como ilustra a Figura 10. Observa-se que as linhas extrudadas têm maior tendência de se unirem quando estão em maior quantidade, ou seja, maior preenchimento, pois as camadas laterais auxiliam empurrando, favorecendo a união das camadas. Verificou-se que mesmo com 100% de preenchimento existem poros ocasionados de uma união incompleta das camadas, os quais podem agir como pontos de concentração de tensão.

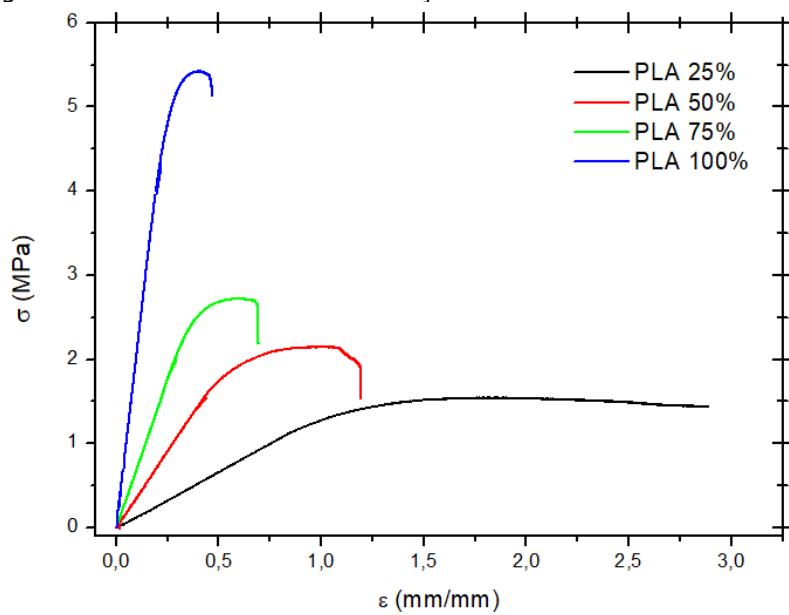
Figura 10 – Superfície de fraturas dos corpos de prova de tração, com auxílio do MEV para o preenchimento de (a) 25%, (b) 50%, (c) 75% e (d) 100%.



### 3.3 ENSAIO DE FLEXÃO DE 3 PONTOS

No ensaio de flexão de 3 pontos, o preenchimento de 100% apresentou maior tensão máxima, enquanto o preenchimento de 25% apresentou maior deformação plástica, como mostrado na Figura 11. Pode-se com base nos resultados de flexão de 3 pontos que objetos impressos 3D que forem submetidos a maior solicitação mecânica em flexão devem ser impressos com 100% de preenchimento para suportarem maiores tensões flexíveis.

Figura 11 – Gráfico Tensão x Deformação do PLA no Ensaio de Flexão.



A Tabela 4 apresenta as propriedades mecânicas obtidas a partir dos ensaios de flexão de 3 pontos. Pode-se observar que a resistência a flexão aumenta com o

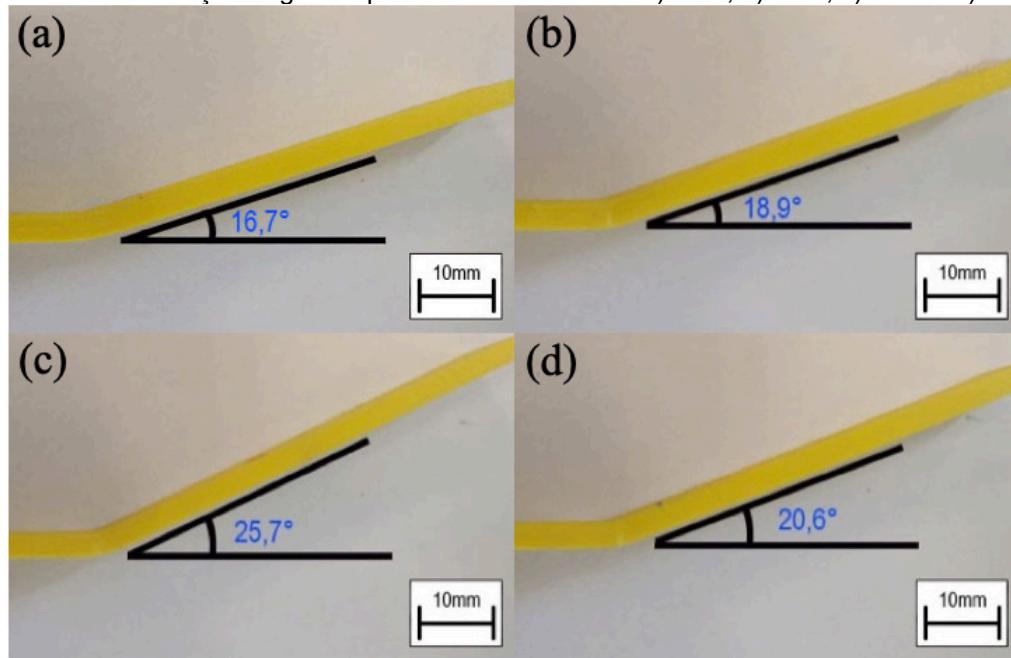
aumento do preenchimento.

Tabela 4 - Tensão máxima ( $\sigma_{max}$ ), módulo elástico (E) e tensão de escoamento ( $\sigma_{esc}$ ) para diferentes preenchimentos no ensaio de flexão.

Preenchimento	25%	50%	75%	100%
$\sigma_{max}$ (MPa)	3,801	5,283	6,688	13,338
$\pm DP$	0,0428	0,0788	0,277	0,225
$\sigma_{esc}$ (MPa)	0,975	1,354	1,715	3,420
$\pm DP$	0,0114	0,0200	0,0711	0,0580
E (GPa)	3,120	4,348	5,546	12,486
$\pm DP$	0,0142	0,0127	0,166	0,193

O corpo de prova de flexão em 3 pontos com 25% de preenchimento apresentou menor resistência, mas obteve maior regime plástico, a qual não fraturou ao final do ensaio devido a menor união das camadas, obtendo assim, uma maior plasticidade. A Figura 12 apresenta o corpo de prova de flexão em 3 pontos após o ensaio e observa-se que o ângulo de inclinação é o menor e aumenta conforme o aumento do preenchimento.

Figura 12 – Deformação originada pelo Ensaio de Flexão. a) 25%, b) 50%, c) 75% e d) 100%.



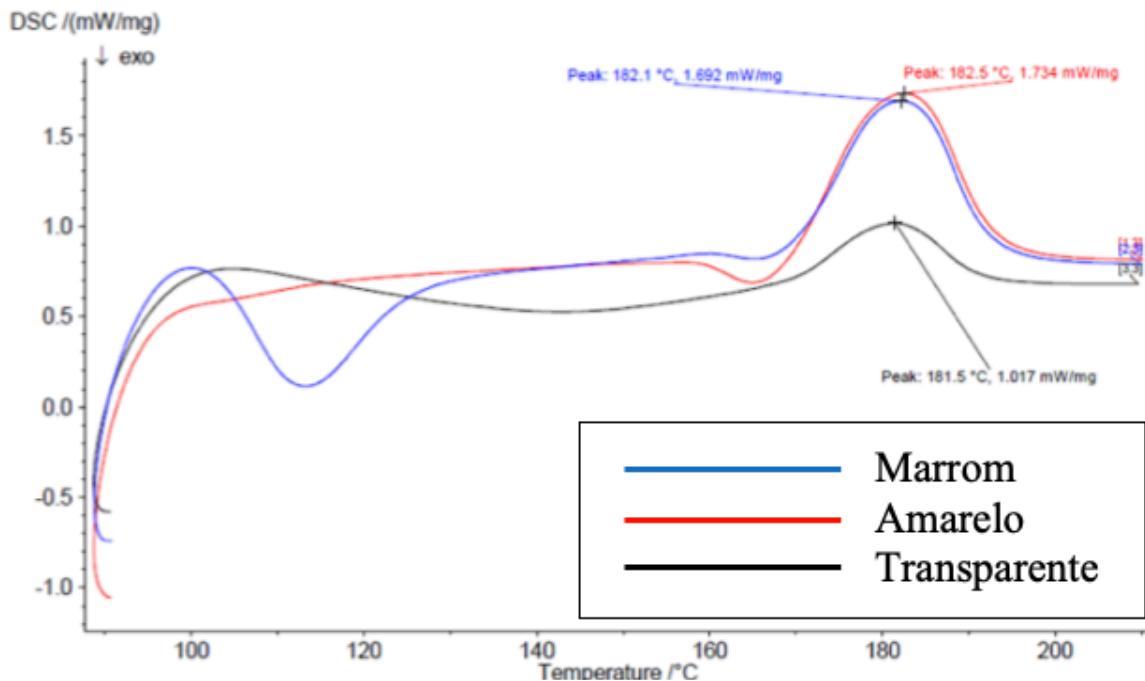
### 3.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA - DSC

Durante a impressão dos corpos de prova houve grande dificuldade em processar os filamentos coloridos (amarelo e marrom com corantes) se compararmos com o filamento natural (transparente). A Figura 13 apresenta a caracterização térmica nos filamentos com pigmento (utilizados no trabalho) e sem pigmento (natural).

Os filamentos com adição de pigmento (marrom e amarelo) foram os que mais oscilaram no fluxo de calor conforme a temperatura do ensaio aumentava. Todos

os filamentos apresentaram pico de fusão aproximadamente 5°C a mais do que foi observado na literatura, podendo haver imperfeições no material, com o corante utilizado para dar as cores. Esse pico faz com que o filamento não seja completamente viscoso no conjunto de extrusão e dessa forma, ocorra o entupimento do bico. Para evitar o entupimento do bico o sistema de extrusão foi calibrado para temperatura de 220°C bem acima da temperatura indicada pela Figura 13.

Figura 14 – Técnica DSC do material PLA com e sem pigmento.



#### 4 . CONCLUSÕES

Foi possível analisar através do ensaio de tração e das imagens obtidas pelo MEV que a utilização do perímetro não é importante apenas no acabamento dos objetos impressos em 3D mas também na resistência mecânica, devido a proteção superficial que o perímetro fornece, diminuindo o valor da tensão atuante nos pontos superficiais, devido a diminuição dos concentradores de tensão provocados pelos filamentos de preenchimento do objeto.

Com a utilização de perímetro em todos os corpos de prova observou-se a influência do preenchimento na resistência à tração e flexão 3 pontos. Quanto maior o preenchimento do objeto impresso em 3D, maior é sua resistência mecânica à tração e flexão a 3 pontos. Quanto menor o preenchimento maior é a deformação plástica que o objeto suporta. Portanto, a escolha do preenchimento irá depender da aplicação do objeto impresso em 3D, por exemplo se for produzir um suporte para pendurar planta será necessário fazer o preenchimento em 100% para se ter uma maior resistência mecânica. Mas se for produzir um objeto em 3D que precise变形ar como uma bola deve-se produzir com um preenchimento pequeno, menor

que 25%.

A análise térmica dos filamentos de PLA foi importante para definir a temperatura de melhor extrusão do filamento evitando o entupimento do bico de extrusão. Filamentos coloridos possuem impurezas (pigmentos para dar a cor), dificultando seu processamento, necessitando utilizar temperatura de 220°C sendo que a literatura indica a impressão 3D a 200°C.

## REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> LIMA, A. G., PINTO, G. S. Indústria 4.0: Um Novo Paradigma para a Indústria. *Interface Tecnológica*, v. 16, n. 2, p. 299-311, 21 dez. 2019.
- <sup>2</sup> BINELI, A. R. R., PERES, A. P. G., JARDINI, A. L., FILHO, R. M. Direct Metal Laser Sintering (DMLS): Technology for Design and Construction of Microreactors. *6<sup>th</sup> Brazilian Conference on Manufacturing Engineering*, 2011. 6 ed. Caxias do Sul: ABCM, 2011.
- <sup>3</sup> FERNANDES, R. P. Avaliação da Exatidão Geométrica de Processo de Manufatura Aditiva. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Mecatrônica, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Florianópolis, 2019).
- <sup>4</sup> PRADELLA, J. G. C. Biopolímeros e Intermediários Químicos. São Paulo: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Relatório Técnico nº 84 396-205. p. 119, 2006.
- <sup>5</sup> CAVALCANTI, S. N. Desenvolvimento de Bionanocompósitos de Poli (Ácido Lático) / Argila Organofílica. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.
- <sup>6</sup> BARTOLOMEI, S. S. Estudo de Nanocompósitos Formados por PLA e Nanopartículas de Celulose. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- <sup>7</sup> LIU, H., SONG, W., CHEN, F., GUO, L. ZHANG, J. Interaction of microstructure and interfacial adhesion on impact performance of polylactide (PLA) ternary blends. *Macromolecules*, Baton Rouge, v. 44, n. 6, p. 1513 – 1522, 2011.
- <sup>8</sup> LIM, L. AURAS, R., RUBINO, M. Processing technologies for poly (lactic acid). *Progress In Polymer Science*, Guelph, v. 33, n. 8, p. 820 – 852, 2008.
- <sup>9</sup> HENTON, D. E. et al. Polylactic acid technology. In: Mohanty AK, Misra M, Drzal LT, editors. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2005.
- <sup>10</sup> CANEVAROLO, S. V. Jr. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros / 1. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- <sup>11</sup> ASTM D638-03 – “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”, 2003.
- <sup>12</sup> ASTM D790-16 – “Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials”, 2016.
- <sup>13</sup> SILVA, F. L. F. CARNEIRO, J. C., LIMA, N. S., ROSSINO, L. S., MANFRINATO, M. D. Avaliação dos Parâmetros de Impressão 3D do PLA no Ensaio de Tração. *Boletim Técnico da FATEC-SP*, v. 48, p. 30. 2019.

# CAPÍTULO 5

## ESTUDO DE SUPERFÍCIE E MORFOLÓGICO DE FILMES FINOS BASEADOS NO POLÍMERO SEMICONDUTOR CONJUGADO PBTTT-C14

Data de submissão: 30/09/2020

Data de aceite: 15/10/2020

### José Enrique Eirez Izquierdo

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI)  
São Paulo – SP

<http://lattes.cnpq.br/4555887959987209>

### Marco Roberto Cavallari

Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA),  
Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território (ILATIT)  
Foz do Iguaçu – PR

<http://lattes.cnpq.br/9041429608835546>

### Marcelo Goncalves Honnicke

Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA),  
Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza (ILACVN)  
Foz do Iguaçu – PR

<http://lattes.cnpq.br/9110318808152531>  
[marcelo.honnicke@unila.edu.br](mailto:marcelo.honnicke@unila.edu.br)

### Fernando Josepetti Fonseca

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI)  
São Paulo – SP

<http://lattes.cnpq.br/6830993024983648>

**RESUMO:** A eletrônica orgânica tornou-se atualmente um importante competidor da eletrônica baseada em silício amorfo. Uma grande variedade de materiais orgânicos tem sido sintetizada para melhorar o desempenho dos dispositivos eletrônicos. Versatilidade, baixo custo e cobertura de grandes áreas são qualidades importantes para aplicações em telas, painéis fotovoltaicos e sensores. A maioria dos polímeros semicondutores são processados por solução, como o poly(2,5-bis(3-tetradecyl-thiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (PBTTT-C14). Este último já foi demonstrado em transistores de filmes finos (TFTs) com elevada mobilidade dos portadores. Diversos solventes têm sido usados para dissolvê-lo, sendo o 1,2-dichlorobenzene (DCB) um dos mais empregados. Filmes finos podem ser obtidos por diferentes técnicas de deposição, tal como drop casting, spin coating, serigrafia e impressão a jato de tinta. Os esforços de muitos nos últimos 20 anos têm sido direcionados à compreensão e aperfeiçoamento das interfaces como consequência das condições de processamento. Estudos morfológicos em filmes de PBTTT-C14 têm por fim analisar a estrutura molecular e a formação de cadeias estendidas, correlacionando-as com os parâmetros elétricos do TFT.

**PALAVRAS-CHAVE:** PBTTT-C14, morfologia, terraços, TFT orgânico.

# MORPHOLOGICAL AND SUPERFICIAL STUDY OF THIN FILMS BASED ON CONJUGATED SEMICONDUCTOR POLYMER PBTTT-C14

**ABSTRACT:** Organic electronics has currently become an important competitor to electronics based on a-Si. A wide variety of materials has been synthesized to improve the performance of organic-based devices. Versatility, low-cost, and large-area are interesting features for applications such as displays, photovoltaics, and sensors. Most of the semiconducting polymers are solution processed, such as poly(2,5-bis(3-tetradecyl-thiophen-2-yl)thieno[3,2- b]thiophene) (PBTTT). The latter was already demonstrated in high-mobility thin-film transistors (TFTs). Among several solvents, dichlorobenzene (DCB) is widely-used to dissolve PBTTT. Thin films can be obtained by different deposition techniques such as drop casting, spin coating, screen printing, and inkjet printing. Research efforts in the last 20 years have been directed towards the understanding and correlating interfaces with processing conditions. Morphological studies of PBTTT films to analyze the molecular structure and the formation of extended chains can be responsible for improving TFT performance.

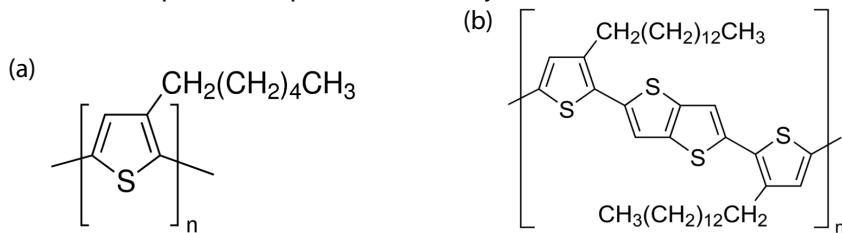
**KEYWORDS:** PBTTT-C14, morphology, terraces, organic TFT.

## 1 . INTRODUÇÃO

A eletrônica orgânica tem ganhado atenção da academia e da indústria nos últimos anos [1, 2]. Uma ampla variedade de novos materiais orgânicos, são criados e testados pelos pesquisadores no mundo todo. Estes materiais são compostos principalmente de carbono e classificados em dois grandes grupos: pequenas moléculas e polímeros. No caso de semicondutores, dependendo do portador de carga majoritário, podem ainda ser classificados entre “p” (lacunas) ou “n” (elétrons). Os polímeros  $\pi$ -conjugados semicondutores apresentam a alternância entre ligações simples e duplas na cadeia principal do polímero. Materiais, que apresentam comportamento tanto “p” como “n”, são chamados de ambipolares. Alguns exemplos de polímeros empregados na fabricação de dispositivos eletrônicos são:

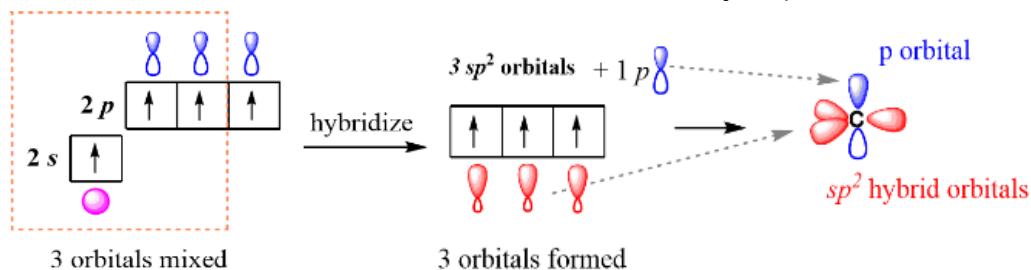
- tipo “p”: poly(3-hexylthiophene) (P3HT) e poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl) thieno[3,2-b]thiophene) (PBTTT) [3] (Figura 1);
- tipo “n”: tetraazapentacenequinone [4];
- ambipolar: poly(2,5-bis (2-decyltetradecyl)-3-(5-(dithieno[3,2-b:2',3'-d] thiophene-2-yl)-thiophen-2-yl)-6-(thiophene-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]-pyrrole-1,4-dione) (pDTTDPP-DT) [5].

Figura 1: Estrutura química de polímeros  $\pi$ -conjugados: (a) P3HT e (b) PBTTT-C14.



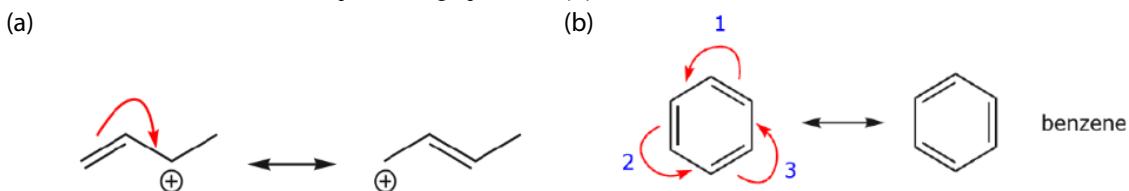
O carbono (C) possui 6 elétrons na sua estrutura atômica, os quais tem uma distribuição eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^2$ . O orbital atômico é a probabilidade de encontrar um elétron de um átomo numa região do espaço, calculada por uma função matemática. O tipo “s” tem uma distribuição esférica e o “p” uma lobular nos três eixos ‘ $p_x$ ’, ‘ $p_y$ ’ e ‘ $p_z$ ’. No caso do carbono, este último orbital se encontra incompleto, já que possui somente 2 elétrons disponíveis. Isto provoca um estado excitado com orbitais “sp” híbridos (Figura 2), proporcionando uma estabilidade energética ao átomo.

Figura 2: Orbitais puros e mistos mostrando a hibridização  $sp^2$  do carbono.



As moléculas dos polímeros semicondutores possuem hibridização  $sp^2$ , produto das ligações simples ( ) e duplas ( ) alternadas. Consequentemente, estados deslocalizados com portadores de cargas livres surgem (Figura 3). Estes seriam responsáveis pela condução de corrente elétrica na presença de campo elétrico.

Figura 3: Alternância de ligações simples e duplas em polímeros conjugados, destacando a deslocalização de ligações  $\pi$ , (a) buteno e (b) anéis aromáticos.

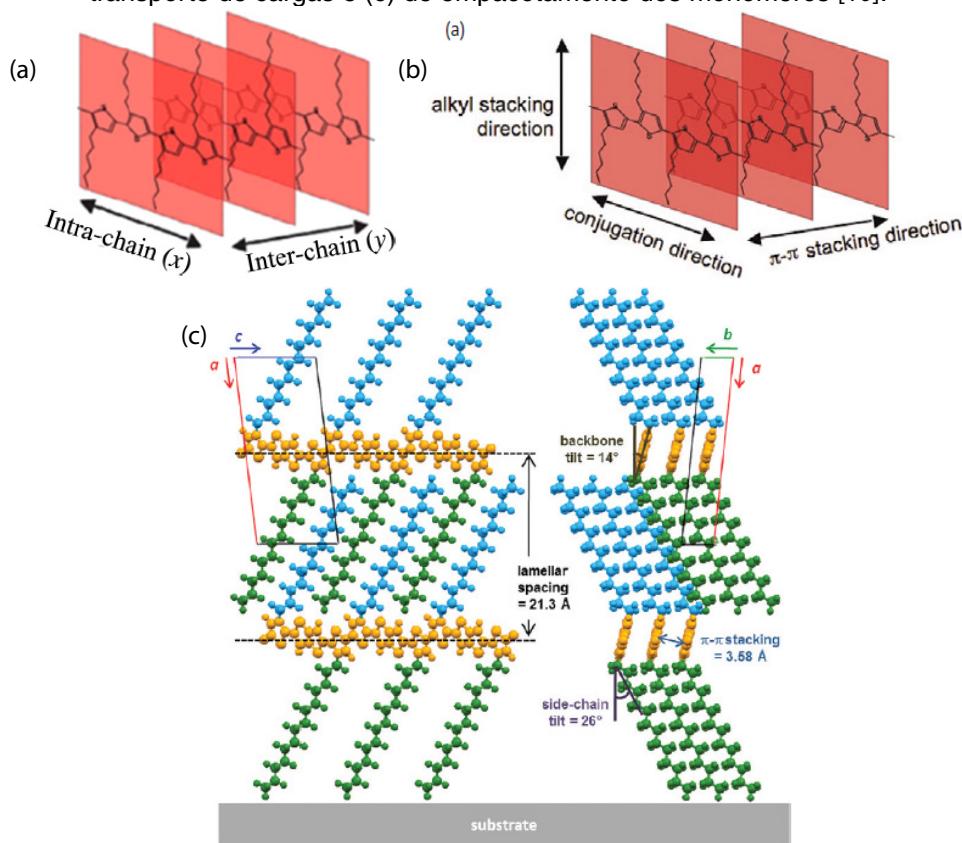


Estes estados surgem da superposição das ligações  $\pi$  de um átomo com o vizinho, perpendiculares ao plano principal da molécula, formando uma nuvem eletrônica na parte superior e inferior a este plano. Esta nuvem é conhecida como orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO). Os portadores neste nível de energia podem ser promovidos a um nível superior, onde se movimentam ao longo da molécula. Este último é conhecido como o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO). Em outras palavras, o HOMO e o LUMO seriam o equivalente às bandas de valência e condução, respectivamente, em um semicondutor inorgânico. No caso do PBTTT-C14, tais níveis possuem valores de -3,1 e -5,2 eV, respectivamente [6, 7].

O movimento dos portadores de carga no filme possui dois mecanismos fundamentais: paralelo (conjugation or backbone direction) e perpendicular ( $\pi$ - $\pi$  stacking direction) à cadeia principal do polímero. O primeiro é chamado na literatura em inglês de intra-chain, enquanto que o segundo de inter-chain (Figura 4 (a)). Destaca-se ainda que o transporte entre cadeias pode ocorrer em duas direções: (i)  $\pi$ - $\pi$  e (ii) lamellar ou alkyl stacking (Figura 4 (b)).

O transporte de carga nas direções conjugation e  $\pi$ - $\pi$  stacking é mais rápido do que na alkyl stacking. As distâncias das nuvens de elétrons, produto da superposição das ligações  $\pi$ , nas duas primeiras é menor que na terceira (Figura 4 (c)). Isto acarreta em uma menor resistência elétrica nestas direções, sendo a mais rápida ao longo da cadeia principal da molécula [11].

Figura 4: (a) [8], b [9]) Estruturas cristalinas de PBTTC14 com as possíveis direções de transporte de cargas e (c) de empacotamento dos monômeros [10].



## 2 . MATERIAIS E MÉTODOS

Atualmente, há uma ampla variedade de materiais orgânicos que são utilizados na eletrônica orgânica. O principal parâmetro elétrico desses materiais para aplicação em transistores [12] é a mobilidade dos portadores. Em derivados de politofeno, já se reportaram valores acima do patamar do silício amorfo ( $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) [13]. Por este motivo, foram empregadas soluções de PBTTC14 ( $M_n = 50 \text{ kg/mol}$ , PD = 3, Aldrich) em diclorobenzeno (DCB,  $M_n = 147 \text{ kg/mol}$ , HPLC, 99 %, Aldrich) para formar TFTs [14]. Destacam-se ainda valores de mobilidade semelhantes ou superiores aos

obtidos previamente com um politiofeno regioregular, o poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) [15]. O desempenho elétrico superior está relacionado, principalmente, ao empacotamento das diversas cadeias que formam um filme fino.

Os substratos utilizados para a deposição do filme semicondutor foram lâminas de vidro BK7 e de silício (somente estudo FTIR). Estes têm formato quadrado e dimensões aproximadas de  $2,5 \times 2,5$  cm<sup>2</sup> e espessura de 1 mm. Inicialmente, os substratos foram limpos por imersão em banho ultrassônico em água deionizada (DI) por 10 minutos. Na sequência, são limpos em fervuras sucessivas de 10 minutos em acetona (ACE) e álcool isopropílico (IPA).

Foram preparadas soluções de PBTTT-C14/DCB com concentrações de 2, 4, 6 e 8 mg/mL. A agitação foi realizada por cerca de 20 horas (overnight) à temperatura ambiente. Para cada valor de concentração, preparou-se uma solução sem e outra com aquecimento à temperatura de 100 °C por aproximadamente 1 h antes da deposição.

A deposição foi por spin coating com rotações de 600 a 3000 rpm (passo de 600 rpm, ou seja, 5 frequências diferentes) por 60 s (rampas de aceleração e desaceleração de 2,5 s). Praticaram-se diversos procedimentos de secagem ou tratamento térmico nos filmes obtidos. Cada um deles foi classificado de acordo com a velocidade de evaporação do solvente. Os filmes foram secos: a temperatura e pressão ambientes overnight (A); na estufa, a temperatura ambiente e pressão de 0,2 bar (EA); no hotplate, a temperatura de 80 °C e pressão ambiente (H80); na estufa, a temperatura de 80 °C e pressão de 0,2 bar (E80); no hotplate, a temperatura de 150 °C e pressão ambiente (H150); e na estufa, a temperatura de 150 °C e pressão de 0,2 bar (E150) e no hotplate, dentro da glove box, à temperatura de 150 °C (H150N). Todas as secagens na estufa e sobre o hotplate duraram 20 minutos.

Uma característica única de cada filme polimérico é sua capacidade de absorver a energia proveniente de uma luz incidente. Este parâmetro é chamado absorbância do filme (abs) e está relacionado a sua espessura e morfologia. Este é obtido com o auxílio de um aparelho monocromador que faz incidir um feixe de luz no filme e mensura a quantidade de luz transmitida. Desprezando-se a reflexão, pode-se, então, calcular a luz absorvida pelo filme. O espectro de absorção foi obtido com um espectrofômetro SHIMADZU UV-1650 PC no intervalo de comprimentos de onda (λ) de 300 a 1100 nm (UV-visível). O valor de lambda onde aparece o pico de absorção máxima foi definido como λ<sub>cp</sub>.

A espectroscopia Raman, por sua vez, é uma técnica que traz informações sobre a estrutura química das moléculas que compõem o filme. Para tal, ao fazer incidir luz monocromática, mede-se uma pequena porção de luz espalhada de composição intrínseca ao material analisado. Empregou-se o Confocal Raman Microscope Alpha300 R (WITec, Germany) de comprimento de onda do laser de 532 nm e uma

potência máxima de 45 mW. As amostras foram estudadas através do software Control FIVE 5.1 no intervalo de -132 e 3794 cm<sup>-1</sup> com uma resolução de 5 cm<sup>-1</sup> e a temperatura e pressão ambientes.

A Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) é outra técnica empregada para obter informações sobre ligações e grupos funcionais das moléculas que formam um filme fino. Esta se baseia na interação entre ondas eletromagnéticas no infravermelho com as vibrações das ligações moleculares. Neste caso, empregou-se o software Win-IR Pro do equipamento QS-300 FTS-40 (BIO-RAD, EUA), no intervalo de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> com uma resolução de 8 cm<sup>-1</sup>, uma frequência de 5 kHz e a temperatura e pressão ambientes.

Dois parâmetros de suma importância na caracterização de um filme fino orgânico são a espessura ( $e$ ) e a rugosidade quadrática média ou RMS ( $R_q$ ). O primeiro é obtido após a secagem e demanda a riscagem com uma pinça. A média e o desvio padrão foram calculados a partir de três medições. No cálculo do segundo parâmetro foram investigadas três regiões diferentes na superfície de cada filme, gerando micrografias de 5 µm × 5 µm para o cálculo da média e do desvio padrão. Utilizou-se um microscópio de força atômica (AFM) BRUKER NanoScope® V no modo ScanAsyst e com micropontas de silício NANOWORLD (frequência de ressonância de 70 kHz e constante elástica de 0,4 N/m). A microscopia de força atômica emprega uma ponta muito fina (~ 20 nm), como uma sonda, para varrer a superfície. Esta fica na extremidade livre de um cantilever que vibra sobre ou permanece em contato com a superfície, interagindo através de forças de Van der Waals com a mesma [16]. Com o intuito de não danificar o frágil filme orgânico, optou-se pelo contato intermitente (ou tapping mode em inglês).

Por fim, a difração de raios X (DRX) fornece dados sobre as distâncias entre os planos moleculares nestes filmes. Dentre os fenômenos provocados pela interação entre raios X e as cadeias poliméricas, destaca-se a interferência construtiva. Esta ocorre quando os caminhos óticos dos raios X incidentes no filme fino são múltiplos inteiros do cumprimento de onda dos mesmos. De acordo com a equação de Bragg e em posse de um difratograma, pode-se determinar a distância entre os planos que formam as camadas do material.

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (1)$$

Onde:

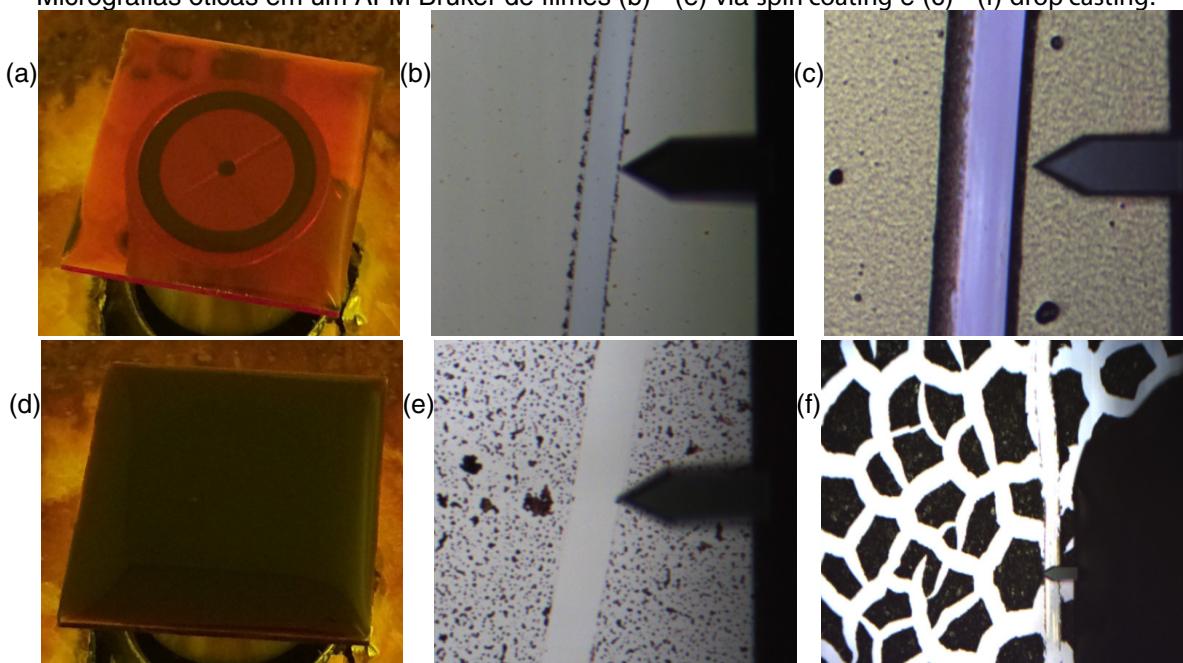
n: número inteiro;  $\lambda$ : comprimento de onda dos raios X (nm); d: distância entre os planos atómicos; : ângulo de incidência do raio X no material com respeito aos planos citados. As medições foram realizadas em um difratômetro EMPYREAN (PANalytical, Holanda) com 2 no intervalo de 6 a 20° (máscara de 10 mm e fendas anti-espalhamento de 1/4 e de divergência de 1/8) e por 15 min.

### 3 . RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ambas as soluções, com e sem aquecimento, sobre os substratos e instantes antes do processo de spin coating, assim como os filmes formados, são apresentadas na Figura 5. A ausência de aquecimento acarretou na formação de aglomerados de PBTTT-C14 em DCB, produzindo uma solução de coloração marrom escuro. Por sua vez, a solução alaranjada, obtida após aquecimento, formou um filme continuo, necessário à fabricação de dispositivos eletrônicos. Esta questão tem sido abordada na literatura [14, 17], onde já se comprovou que este polímero possui baixa solubilidade à temperatura ambiente em solventes orgânicos.

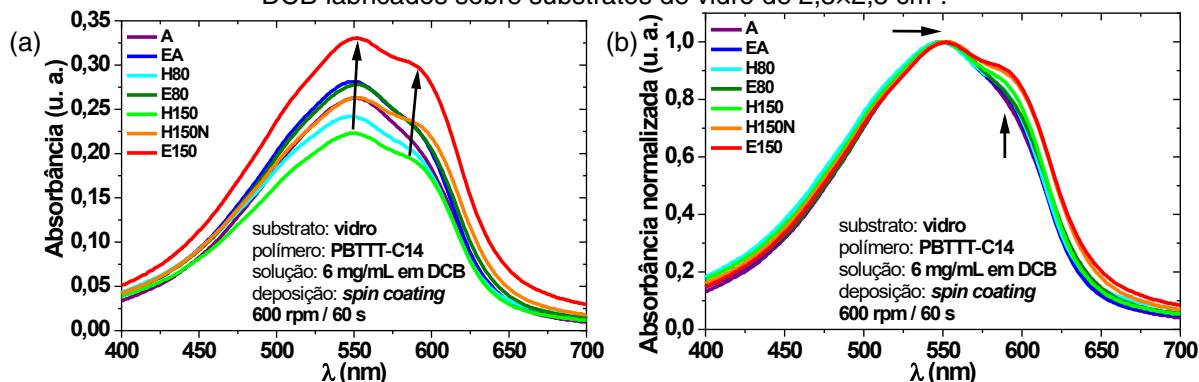
Figura 5: Aspecto de soluções e filmes obtidos a 6 mg/mL de PBTTT-C14 em DCB sobre substratos de vidro, sendo (a), (b) e (c) com e (d), (e) e (f) sem aquecimento pré-depósito.

Micrografias óticas em um AFM Bruker de filmes (b) - (e) via spin coating e (c) - (f) drop casting.



Na Figura 6, apresentam-se os gráficos de abs vs  $\lambda$ , para cada uma das secagens praticadas nos filmes do polímero PBTTT-C14. Esses filmes foram formados a partir de uma solução a 6 mg/mL em DCB com agitação overnight e aquecimento a 100 °C por 1 h antes da deposição sem filtragem a 600 rpm/60 s.

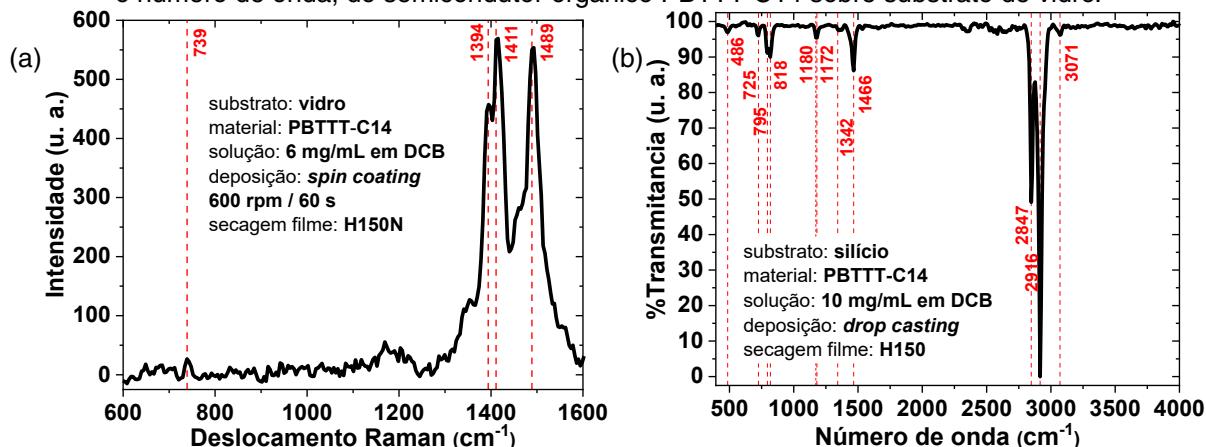
Figura 6: Gráficos de (a) abs e (b) abs normalizada vs de filmes de PBTTT-C14 diluídos em DCB fabricados sobre substratos de vidro de  $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ .



De acordo com a literatura [17, 18], um aumento na cristalinidade é representado por um deslocamento do espectro e, consequentemente, de  $\chi_{cp}$  em direção ao comprimento de onda da cor vermelha. Conclui-se, então, que secagens à 150 °C ( $\chi_{cp} = 552$  nm) em ambiente inerte produzem um filme mais cristalino do que em temperaturas menores na Figura 6(a). Isto é evidenciado também pelo deslocamento das curvas de filmes formados à temperatura ambiente em direção ao azul ( $\chi_{cp} = 549$  nm) [17]. Tais aspectos são melhor notados na Figura 6(b), após a normalização dos espectros. Note ainda o surgimento de um segundo pico à direita do central (conhecido como shoulder [19, 20]) em 585 nm para os filmes tratados à 150 °C, evidenciando, assim, um maior acoplamento intermolecular [11].

Na Figura 7 (a), apresenta-se o gráfico obtido a partir de espectroscopia Raman de um filme depositado por spin coating sobre substrato de vidro a partir de uma solução de 6 mg/mL de PBTTC-C14 em DCB e tratado sobre hotplate à 150 °C e em ambiente de N<sub>2</sub>. O pico em 1493 cm<sup>-1</sup> é atribuído às vibrações por alongamento das ligações C=C, enquanto que em 1395 cm<sup>-1</sup> às C–C, ambas presentes nos anéis de tiofeno. Já o pico em 1415 cm<sup>-1</sup> é provocado pelo alongamento das ligações C=C do anel de tienotiofeno [21].

Figura 7: (a) Espectro de intensidade vs o deslocamento Raman e (b) FTIR de transmitância vs o número de onda, do semicondutor orgânico PBTTC-C14 sobre substrato de vidro.

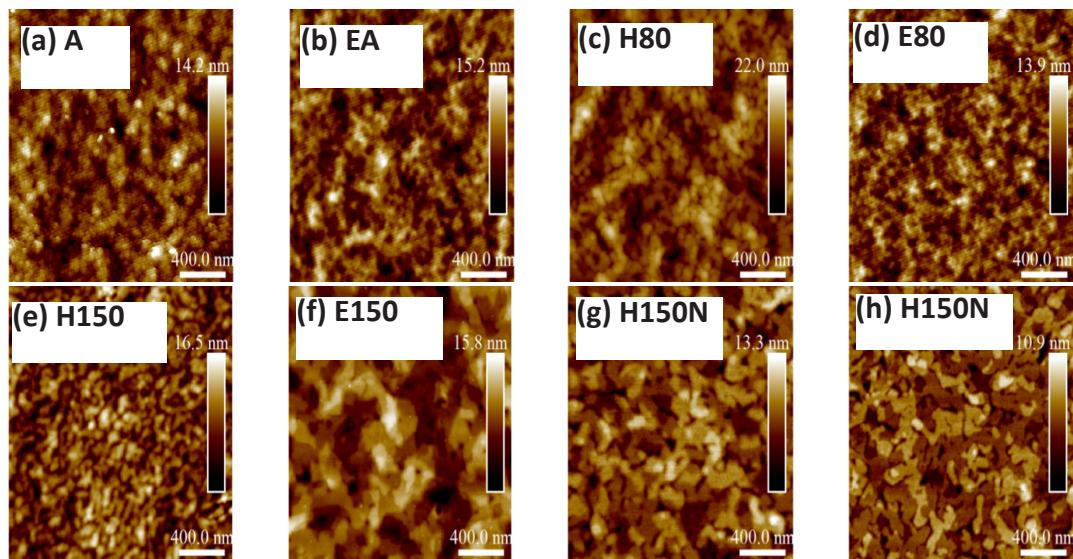


O gráfico obtido a partir de espectroscopia FTIR é apresentado na Figura 7 (b). O filme foi depositado por drop coating sobre substrato de silício a partir de uma solução de 10 mg/mL de PBTTC-C14 em DCB e tratado sobre hotplate à 150 °C em condições ambientes. Detectaram-se vibrações por alongamento de ligações C–S do anel de tiofeno na frequência de 795 cm<sup>-1</sup> [22]. Em 1342 cm<sup>-1</sup>, o alongamento de ligações C–C do anel de tiofeno produzem outro pico [22]. O pico em 1466 cm<sup>-1</sup>, por sua vez, é provocado por vibrações de alongamento simétricas de ligações C=C do anel de tiofeno [23]. Por fim, os picos em 2847 e 2916 cm<sup>-1</sup> estão relacionados a vibrações de alongamento de ligações C–H do anel de tiofeno [22].

Na Figura 8, são apresentadas micrografias por AFM da superfície de filmes de PBTTC-C14 obtidos por spin coating a 600 rpm/60s sobre vidro a partir de uma

solução em DCB e submetido a diferentes tratamentos térmicos. Pode-se inferir que filmes tratados pelos procedimentos A, EA e E80 apresentaram um arranjo molecular pouco cristalino ou organizado [17]. A secagem H80, por sua vez, produziu estruturas conhecidas como nódulos [17]. Finalmente, os tratamentos térmicos E150 e H150N acarretaram a formação de estruturas conhecidas como terraços, sinal de elevada cristalinidade [17, 24].

Figura 8: Micrografias de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  de AFM de filmes de PBTTT-C14 sobre vidro para as secagens: (a) A, (b) EA, (c) H80, (d) E80, (e) H150, (f) E150, (g) H150N - 6 mg/mL e (h) H150N - 8 mg/mL.



É apresentado na Tabela 1 um resumo dos principais parâmetros investigados por espectrofotometria e AFM, dependendo do procedimento de secagem. Esses filmes foram processados por spin coating a 600 rpm por 60 s a partir de uma solução de 6 mg/mL em DCB, aquecida ( $100^\circ\text{C}$  /1h) e sem filtragem. Comparando-se os procedimentos de secagem feitos à temperatura ambiente fora e dentro da estufa, observa-se um filme mais amorfó no segundo caso. Já à temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , os filmes obtidos dentro da estufa foram mais cristalinos que os sobre hotplate à esta temperatura. Um comportamento similar é observado para filmes tratados à  $150^\circ\text{C}$  na estufa, possuindo o maior deslocamento em direção ao vermelho. Os valores de espessura e rugosidade obtidos por AFM foram resumidos na Tabela 2.

Tabela 1: Tendência de variação da absorbância, pico de absorbância, espessura e rugosidade de acordo com a secagem realizada.

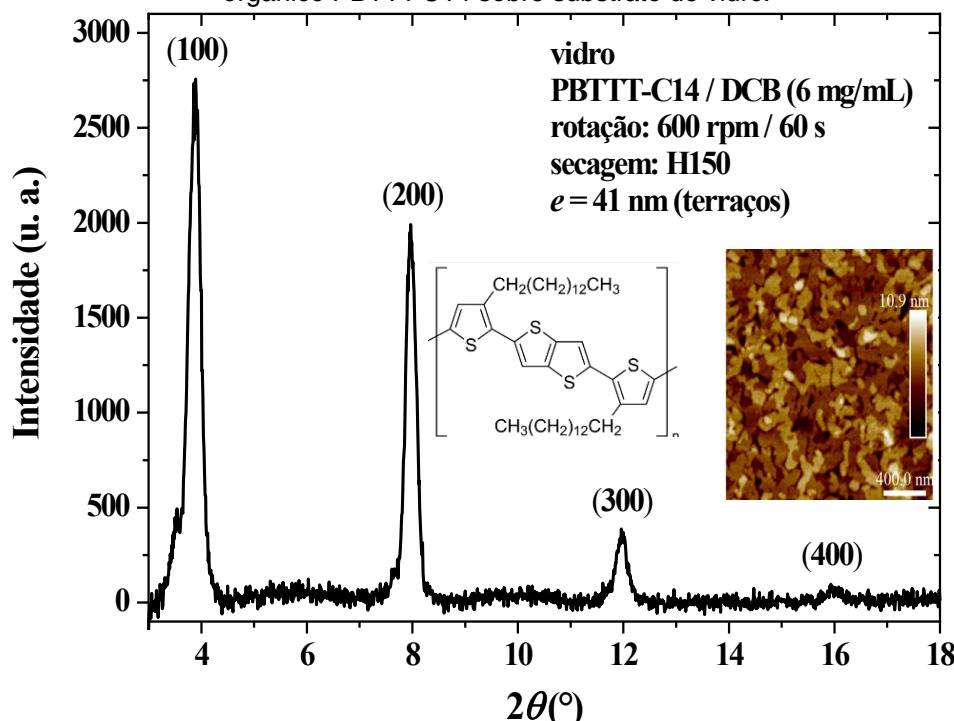
Condições	Secagem	abs. u.a.	$\lambda_{cp}$ nm	$e_{media}$ nm	$Rq_{media}$ nm
$T_{amb.}$	A→EA	↑	↓ (blue shift)	↓	↑
Estufa ( $80^\circ\text{C}$ )	H80→E80	↑	↑ (red shift)	↑	↓
Hotplate ( $150^\circ\text{C}$ )	H150→H150N	↑	↑ (red shift)	↓	↓
Estufa ( $150^\circ\text{C}$ )	H150N→E150	↑	↑ (red shift)	↑	↑

Tabela 2: Resumo dos valores de espessura e rugosidade obtidos nos filmes de PBT-C14, em relação à secagem dos filmes das soluções depositados por spin coating a 600 rpm/60 s.

Secagem	c	T	e	R <sub>q</sub>
	mg/mL	°C	nm	nm
A	6	25	33 ± 3	1,58 ± 0,14
EA	6	25	27 ± 2	2,16 ± 0,20
H80	6	80	28 ± 1	2,65 ± 0,12
E80	6	80	29 ± 3	2,02 ± 0,20
H150	6	150	30 ± 2	2,44 ± 0,03
E150	6	150	41 ± 3	3,18 ± 0,09
H150N	6	150	25 ± 5	1,90 ± 0,20
H150N	8	150	48 ± 2	1,45 ± 0,12

Por fim, foram investigados filmes finos de PBTTT-C14 por DRX, como mostrado na Figura 9. Para tal, o polímero foi dissolvido a 6 mg/mL em DCB e agitado por 24 horas à temperatura ambiente. O filme fino foi formado via spin coating sobre substrato de vidro a rotação de 600 rpm por 60s, sem filtragem e tratado à 150°C por 20 min. De acordo com a literatura [25-27], o comprimento da cadeia principal (backbone) do monômero é de ~ 1,35 nm e a separação ( $\pi$ -stacking distance) entre duas cadeias principais consecutivas é ~ 0,38 nm. No empilhamento das camadas, ocorre a interdigitação das cadeias laterais (side chains) dos monômeros. Este empacotamento é menor em filmes de P3HT devido, justamente, à alta densidade de cadeias laterais neste polímero [26]. No caso do monômero de PBTTT-C14, tem-se uma região interdigitada e outra sem interdigitação, a primeira se estende aproximadamente até o quarto ou quinto carbono da cadeia lateral dos monômeros da camada acima ou de abaixo.

Figura 9: Espectro DRX, intensidade vs o ângulo de incidência do feixe do semicondutor orgânico PBTTC14 sobre substrato de vidro.



O pico em  $2 = 4^\circ$  presente na Figura 9 aponta para um espaçamento “d” ao longo da direção do empilhamento dos grupos alkyl (d-spacing alkyl stacking direction) no PBTTT-C14 de cerca 2,22 nm em estruturas tipo terraços. Esse parâmetro, também chamado de lamellar spacing, é a distância entre dois monômeros pertencentes a diferentes cadeias e posicionados um sobre o outro [10]. Este espaçamento pode variar em função do tratamento térmico pós-deposição por spin coating, devido ao rearranjo dessas cadeias alquílicas [28]. O resultado obtido está de acordo com a literatura [28] e aponta para um arranjo dos monômeros em uma estrutura edge-on, perpendicular ao substrato [29].

#### 4 . CONCLUSÕES

Comprovou-se que o tratamento térmico à 150 °C dos filmes finos, após a deposição por spin coating, favorece o melhor arranjo da estrutura química do PBTTT-C14, apresentando terraços na superfície. Evidência disto são o pico central de absorbância entorno dos 552 nm e a presença de um pico secundário à direita deste em 585 nm. Estas estruturas apareceram em filmes fabricados tanto dentro, quanto fora da glove box, mostrando, assim, que o ambiente não influencia a formação das mesmas. Neste caso, o parâmetro preponderante é a temperatura.

Filmes com valores de espessura entre  $(27 \pm 2)$  e  $(48 \pm 2)$  nm foram obtidos a partir de uma solução de 6 mg/mL, o que é desejável para aplicação tanto em OTFTs como em sensores. A rugosidade entre  $(2,06 \pm 0,05)$  e  $(3,18 \pm 0,09)$  nm também é compatível com dispositivos eletrônicos. Valores obtidos a partir de soluções a 2 mg/mL não apresentaram uma mudança significativa em função da frequência de rotação, porém apresentando valores baixos entre 2 e 6 nm.

Enfim, os resultados de espectroscopia FTIR, Raman e DRX são comparáveis aos apresentados na literatura e corroboram as conclusões oriundas de estudos de espectrofotometria e AFM. Nota-se que as condições de agitação e aquecimento da solução, assim como de tratamento térmico dos filmes, não degradou quimicamente o polímero. Logo, os parâmetros de processamento responsáveis por produzir terraços na superfície e um espaçamento de 2,22 nm entre cadeias devem ser empregados na fabricação de dispositivos eletrônicos a partir do semicondutor PBTTT-C14.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Chortos, A. and Z. Bao. Skin-inspired electronic devices. *Materials Today*, v. 17, n. 7, p. 321–331, 2014.
- [2] Bali, C., et al. Fully inkjet-printed flexible temperature sensors based on Carbon and PEDOT:PSS. *Materials Today: Proceedings*, v. 3, n. 3, p. 739–745, 2016.

- [3] Alberga, D., et al. Morphological and charge transport properties of amorphous and crystalline P3HT and PBTTT: insights from theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 28, p. 18742–18750, 2015.
- [4] Cortizo-Lacalle, D., et al. Bisthiadiazole-Fused Tetraazapentacenequinone: An Air-Stable Solution-Processable n-Type Organic Semiconductor. *Organic Letters*, v. 17, n. 23, p. 5902–5905, 2015.
- [5] Choi, J. Y., et al. High performance of low band gap polymer-based ambipolar transistor using single-layer graphene electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, n. 10, p. 6002–6012, 2015.
- [6] Farinhas, J., et al. Enhanced efficiency of PTB7:PC61BM Organic Solar Cells by adding a Low Efficient Polymer Donor. *International Journal of Photoenergy*, v. 2017, n. p. 4501758, 2017.
- [7] Sim, K. M., S. Yoon and D. S. Chung. Highly ordered bimolecular crystalline blends for low-noise and high-detectivity polymeric photodiodes. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 4, n. 39, p. 9197–9202, 2016.
- [8] Ghosh, R., C. M. Pochas and F. C. Spano. Polaron delocalization in conjugated polymer films. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 21, p. 11394–11406, 2016.
- [9] Salleo, A. Charge transport in polymeric transistors. *Materials Today*, v. 10, n. 3, p. 38–45, 2007.
- [10] Cho, E., et al. Three-dimensional packing structure and electronic properties of biaxially oriented poly(2,5-bis(3-alkylthiophene-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) films. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 14, p. 6177–6190, 2012.
- [11] Lee, M. J., et al. Anisotropy of charge transport in a uniaxially aligned and chain-extended, high-mobility, conjugated polymer semiconductor. *Advanced Functional Materials*, v. 21, n. 5, p. 932–940, 2011.
- [12] Cavallari, M. R., et al. Cross-linked polyvinyl phenol as dielectric for flexible bottom gate bottom contact transistors. 2019 34th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro). 2019.
- [13] Hamadani, B. H., et al. Undoped polythiophene field-effect transistors with mobility of  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 24, p. 1–3, 2007.
- [14] Gaikwad, A. M., et al. Identifying orthogonal solvents for solution processed organic transistors. *Organic Electronics*, v. 30, n. –, p. 18–29, 2016.
- [15] Cavallari, M. R., et al. Enhanced sensitivity of gas sensor based on poly(3-hexylthiophene) thin-film transistors for disease diagnosis and environment monitoring. *Sensors*, v. 15, n. 4, p. 9592–9609, 2015.
- [16] Salvadori, M. C., “Aula no. 4: Microscopia de força atômica, PGF 5205-6 Microscopia de Força Atômica e Tunelamento,” vol. 1, ed, 2016, pp. 1–18.
- [17] Wang, S., et al. Solvent effects and multiple aggregate states in high-mobility organic field-effect transistors based on poly(bithiophene-alt-thienothiophene). *Applied Physics Letters*, v. 93, n. 16, p. 1–3, 2008.
- [18] Jung, Y., et al. The effect of interfacial roughness on the thin film morphology and charge transport of high-performance polythiophenes. *Advanced Functional Materials*, v. 18, n. 5, p. 742–750, 2008.

[19] Zhang, Q., et al. Effects of structural order in the pristine state on the thermoelectric power-factor of doped PBT TT films. *Synthetic Metals*, v. 162, n. 9–10, p. 788–793, 2012.

[20] Clark, J., et al. Role of intermolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors: Aggregate emission in regioregular polythiophene. *Physical Review Letters*, v. 98, n. 20, p. 1–4, 2007.

[21] Furukawa, Y., et al. Raman spectra of carriers in ionic-liquid-gated transistors fabricated with poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene). *Vibrational Spectroscopy*, v. 85, n. , p. 29–34, 2016.

[22] Singh, A. K., A. Pandey and P. Chakrabarti. Fabrication, modelling and characterization of green light photosensitive p-channel -Poly[2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene] organic semiconductor based phototransistors. *Organic Electronics*, v. 75, n. p. 105424, 2019.

[23] Nikhil, et al. Fast grown self-assembled polythiophene/graphene oxide nanocomposite thin films at air–liquid interface with high mobility used in polymer thin film transistors. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 6, n. 37, p. 9981–9989, 2018.

[24] DeLongchamp, D. M., et al. Controlling the orientation of terraced nanoscale “Ribbons” of a poly(thiophene) semiconductor. *ACS Nano*, v. 3, n. 4, p. 780–787, 2009.

[25] DeLongchamp, D. M., et al. High carrier mobility polythiophene thin films: Structure determination by experiment and theory. *Advanced Materials*, v. 19, n. 6, p. 833–837, 2007.

[26] Kline, R. J., et al. Critical role of side-chain attachment density on the order and device performance of polythiophenes. *Macromolecules*, v. 40, n. 22, p. 7960–7965, 2007.

[27] Cochran, J. E., et al. Molecular interactions and ordering in electrically doped polymers: Blends of PBT TT and F4TCNQ. *Macromolecules*, v. 47, n. 19, p. 6836–6846, 2014.

[28] Pandey, M., et al. Rapid formation and macroscopic self-assembly of liquid-crystalline, high-mobility, semiconducting thienothiophene. *Advanced Materials Interfaces*, v. 5, n. 6, p. 1700875, 2018.

[29] Pandey, M., et al. Solvent driven performance in thin floating-films of PBT TT for organic field effect transistor: Role of macroscopic orientation. *Organic Electronics*, v. 43, n. p. 240-246, 2017.

# CAPÍTULO 6

## ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DE DOIS SISTEMAS CERÂMICOS SINTERIZADOS DE 3Y-TZP

Data de submissão: 31/07/2020

Data de aceite: 15/10/2020

\*Autor correspondente: Alejandra Hortencia Miranda González

E-mail: alejandra.horten@uol.com.br

Tel: +55 14 991625373

### Fabíola Stahlke Prado

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Odontologia,  
Universidade Pitágoras UNOPAR, Londrina, PR,  
Brasil.

<http://lattes.cnpq.br/5945486708837985>

### Cláudio Machado Junior

Graduação em Odontologia,  
Universidade Anhanguera de São Paulo, São  
Paulo, SP, Brasil.

<http://lattes.cnpq.br/3509202662505153>

### Renato Panegaci dos Santos

Graduação em Odontologia,  
Universidade Ibirapuera, São Paulo, SP, Brasil.  
<http://lattes.cnpq.br/3628256630062999>

### Alejandra Hortencia Miranda González

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Odontologia,  
Universidade Pitágoras UNOPAR, Londrina, PR,  
Brasil.  
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Biotecnologia e Inovação em Saúde,  
Universidade Anhanguera de São Paulo, São  
Paulo, SP, Brasil.  
<http://lattes.cnpq.br/1059436387901853>

**RESUMO:** A fabricação de dispositivos comerciais odontológicos está ligada à eficiência dos pós cerâmicos. Nesse sentido, o objetivo central desta pesquisa foi avaliar as propriedades estruturais e morfológicas da cerâmica odontológica comercial de zircônia estabilizada por ítria (Y-TZP), VITA InCeram® YZ, após o processo de sinterização, e compará-las às propriedades apresentadas por uma cerâmica de 3Y-TZP sintetizada quimicamente por meio do método de precursores poliméricos. Os pós obtidos da síntese química foram tratados termicamente a 800°C por 3h. O pó experimental e pó do sistema VITA InCeram® YZ foram compactados na forma de pastilhas para posterior etapa de sinterização a 1530°C por 2 h e caracterizados quanto à cristalinidade por meio de análises de Difração de raios X (DRX) e quanto as propriedades morfológicas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados de DRX para os dois grupos sinterizados revelaram a coexistência das fases cristalinas tetragonal e monoclínica. A caracterização por MEV revelou uma superfície com morfologia regular, livre de poros e trincas e constituída por grãos

homogêneos e nanométricos. Assim, os resultados estabeleceram propriedades estruturais e morfológicas muito semelhantes entre os dois sistemas cerâmicos o que indica a possível aplicação odontológica da cerâmica de 3Y-TZP sintetizada quimicamente.

PALAVRAS-CHAVE: Cerâmicas odontológicas. Zircônia/Ítria. Precursors poliméricos. Sinterização. Caracterizações.

## "COMPARATIVE STUDY OF STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF TWO 3Y-TZP SINTERED CERAMIC SYSTEMS".

**ABSTRACT:** The manufacture of commercial dental devices is related to the efficiency of ceramic powders. In this way, the main objective of this research was to evaluate the structural and morphological properties of the commercial yttria-stabilized zirconia (Y-TZP) dental ceramic, VITA InCeram® YZ, after the sintering process, and compare them to the properties presented by a 3Y-TZP ceramic chemically synthesized using the polymeric precursor method. Powders obtained from chemical synthesis were heat treated at 800°C for 3h. The experimental powder and powder from the VITA InCeram® YZ system were compacted in the form of pellets for subsequent sintering step at 1530°C for 2 h and characterized for crystallinity by means of X-ray Diffraction (XRD) analysis and morphological properties by means of Scanning Electron Microscopy (SEM). XRD results for the two sintered groups revealed the coexistence of tetragonal and monoclinic crystalline phases. SEM characterization revealed a surface with regular morphology, free of pores and cracks and consisting of homogeneous and nanometric grains. Thus, the results established structural and morphological properties very similar between the two ceramic systems, which indicate the possible application of 3Y-TZP dental ceramic synthesized.

**KEYWORDS:** Dental ceramics. Zirconia/Yttria. Polymeric precursors. Sintering. Characterization.

### 1 . INTRODUÇÃO

As cerâmicas são os materiais mais biocompatíveis que existem e trazem consigo várias vantagens, tais como: estabilidade química, excelente resultado estético, condutibilidade térmica e coeficiente de expansão térmica similares aos tecidos dentários, elevada resistência à compressão, podendo ser confeccionadas em formas específicas, além da possibilidade de adesão aos sistemas resinosos atualmente em uso. Suas principais desvantagens, no entanto, são o seu baixo módulo de elasticidade e fragilidade (KELLY, 2004; LIANG et al., 2008; PRESENDA et al., 2015).

Em 1975, Garvie, Hannik e Pascoe descreveram o mecanismo de fortalecimento por transformação da cerâmica de zircônia, e deram início assim a pesquisas que

buscavam entender o mecanismo básico do comportamento deste material. Estes estudos resultaram no desenvolvimento de uma grande variedade de cerâmicas baseadas em zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) (GARVIE, HANNIK, PASCOE, 1975).

Restaurações totalmente cerâmicas em  $\text{ZrO}_2$  exibem excelentes propriedades mecânicas, resistência flexural e dureza, boa biocompatibilidade e superior estética, uma ótima alternativa para substituir o metal de suporte com desempenho clínico comparável às restaurações metalocerâmicas convencionais (KELLY; DENRY, 2008; MIYAZAKI et al., 2013). A  $\text{ZrO}_2$  pura assume três formas cristalográficas, dependendo da temperatura: monoclinica, tetragonal e cúbica. Quando ocorre o resfriamento da cerâmica, à temperatura ambiente, observa-se uma transformação martensítica reversível tetragonal-monoclinica que causa o aumento de 3 a 4% em seu volume. Isto pode levar à propagação de trincas e resultar na fratura do corpo sólido. Portanto, o uso de cerâmicas de  $\text{ZrO}_2$  pura não é indicado em aplicações estruturais (TADOKORO, MUCILLO, 2004; ANDRADE, 2006). Para resolver este problema é necessário a adição de óxidos para obter-se a estabilização da fase tetragonal, que oferece melhores propriedades mecânicas, sendo, portanto, de escolha para o uso restaurador na odontologia (PICONI; MACCAURO, 1999).

A adição de 3 mol% de óxido de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) permite a estabilização da zircônia policristalina em sua fase tetragonal à temperatura ambiente (3Y-TZP). Esta zircônia apresenta características muito favoráveis como o tamanho de seu grão relativamente fino e o processo de tenacificação que inibi a propagação de trincas (MIYAZAKI et al., 2013; COMPOSILVAN; TORRENTS; ANGLADA, 2014; DENRY; KELLY, 2014; ZHAO; ZHU; LUO, 2016).

Devido às suas propriedades mecânicas superiores, biocompatibilidade aos tecidos humanos e propriedades ópticas melhoradas, as cerâmicas 3Y-TZP tornaram-se cada vez mais importantes nas últimas décadas como biomateriais para restaurações, sendo amplamente empregadas comercialmente na fabricação de coroas, próteses fixas dentárias e implantes dentários (MIYAZAKI et al., 2013; COMPOSILVAN; TORRENTS; ANGLADA, 2014; DENRY; KELLY, 2014; PRESENDA et al., 2015; TONG et al., 2016; ZHAO; ZHU; LUO, 2016).

Obtém-se a cerâmica de zircônia a partir da compactação do óxido metálico de zircônio sob temperaturas elevadas. Composta quase exclusivamente de óxidos é totalmente livre de sílica, diferentemente das porcelanas convencionais (ANUSAVICE; SHEN; RAWLS, 2013). Algumas variáveis importantes, no entanto, influenciam as propriedades finais da cerâmica, tais como: a metodologia de síntese e processamento, a quantidade e tipos de aditivos, bem como a temperatura de tratamento térmico durante a sinterização (ANDRADE, 2006).

O método de precursores poliméricos (MPP), também conhecido por método Pechini, consiste em uma rota química utilizada para produzir pós cerâmicos. Este

método oferece diversas vantagens no processamento dos pós, tais como etapas que permitem o controle estequiométrico, menores temperaturas de síntese, possibilidade de trabalhar em solução aquosa e de não exigir cuidado especial com a atmosfera, além da possibilidade de produzir pós com tamanho de partícula nanométrica (PECHINI, 1967).

Desta forma, a proposta central deste trabalho foi promover a síntese química de uma cerâmica de 3Y-TZP experimental e caracterizar suas propriedades estruturais e morfológicas a fim de estimar a possibilidade de uma aplicação odontológica futura deste sistema.

## 2 . MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Síntese do pó de 3Y-TZP experimental

O MPP foi empregado para a síntese dos pós de zircônia estabilizados por 3 mol% em ítria (3Y-TZP). Este método é baseado na polimerização do citrato metálico com o uso de etilenoglicol. A polimerização, promovida pelo aquecimento da mistura, resulta em uma resina homogênea na qual os íons metálicos são distribuídos uniformemente por toda a matriz orgânica. Uma solução de 80% em massa de butóxido de zircônio em butanol,  $Zr(OC_4H_9)_4$  (Aldrich) e nitrato de ítrio hexahidratado,  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Aldrich), foram utilizados como matérias-primas. A preparação envolveu as seguintes etapas: reação de complexação de íons metálicos com ácido cítrico anidro,  $C_6H_8O_7$  (Synth), e reação de esterificação promovida pelo etilenoglicol,  $C_2H_6O_2$  (Synth). Análises gravimétricas foram realizadas em triplicata para determinar a concentração de íons  $Zr^{4+}$  na resina polimérica. Finalmente, uma quantidade estequiométrica de  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  foi adicionada para obter uma solução contendo 3 mol% de ítria-zircônia. A mistura foi mantida em agitação e o aquecimento prolongado a 130°C por 1 h produziu uma resina transparente viscosa. A carbonização da resina a 350°C por 3 h em um forno mufla resultou em uma massa sólida rica em componentes orgânicos. O pó experimental foi finalmente submetido a um tratamento térmico a 800°C por 3 h, em ar estático, para atingir o estágio de cristalização.

### 2.2 Seleção do material comercial

Neste trabalho foram utilizados blocos cerâmicos pré-sinterizados do sistema VITA InCeram® YZ (VITA Zahnfabrik H. RauterGmbH& Co. KG, BadSäckingen–Germany), introduzidos no mercado Odontológico para a confecção de infra estruturas por CAD/CAM (Desenho assistido por computador / Manufatura assistida por computador). As especificações do material comercial estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Especificações dos blocos cerâmicos conforme a descrição do fabricante.

Nome do produto	Composição química	Forma de apresentação
VITA In-Ceram® YZ	< 95 mol% de zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) 5 mol% de ítria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) < 3 mol% de óxido de háfnio ( $\text{HfO}_2$ ) < 1 mol% de (alumina) $\text{Al}_2\text{O}_3$ e óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ )	Bloco YZ-40/19 com dimensões 39 mm x 19 mm x 15,5 mm

### 2.3 Compactação e prensagem dos pós de Y-TZP

Os pós de 3Y-TZP sintetizado e do sistema VITA InCeram® YZ foram compactados em molde de aço inoxidável de 12 mm de diâmetro. A prensagem uniaxial dos pós foi realizada em uma prensa hidráulica de bancada com capacidade máxima de carga de 10 t. Após a aplicação de carga de 2 t durante 30 s, foram obtidas pastilhas com 12,05 mm de diâmetro e 2,10 mm de espessura em média.

### 2.4 Sinterização das pastilhas cerâmicas

O processo de sinterização foi realizado em um forno do sistema Lava da 3M, modelo Furnace 200. As pastilhas obtidas da compactação e prensagem dos pós de 3Y-TZP sintetizado e do sistema VITA InCeram® YZ foram sinterizadas seguindo as orientações indicadas pelo fabricante VITA: tempo de subida de 1,5 h, temperatura de sinterização 1530°C e tempo de permanência de 2 h. Os materiais sinterizados foram então caracterizados por DRX e MEV.

### 2.5 Caracterizações

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro de raios X Rigaku Miniflex600 (Rigaku International Corporation, Tóquio, Japão) (Faculdade de Ciências – UNESP/Bauru) usando fonte de radiação CuK ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) operando a 40 kV e 15 mA. As varreduras foram realizadas de 10° a 80° (2) em um tamanho de passo de 0,02° com uma velocidade de varredura de 2° / min. A análise qualitativa das fases foi realizada usando os bancos de dados do Joint Committee on Powder Diffraction – International Center for Diffraction Data (JCPDS– ICDD).

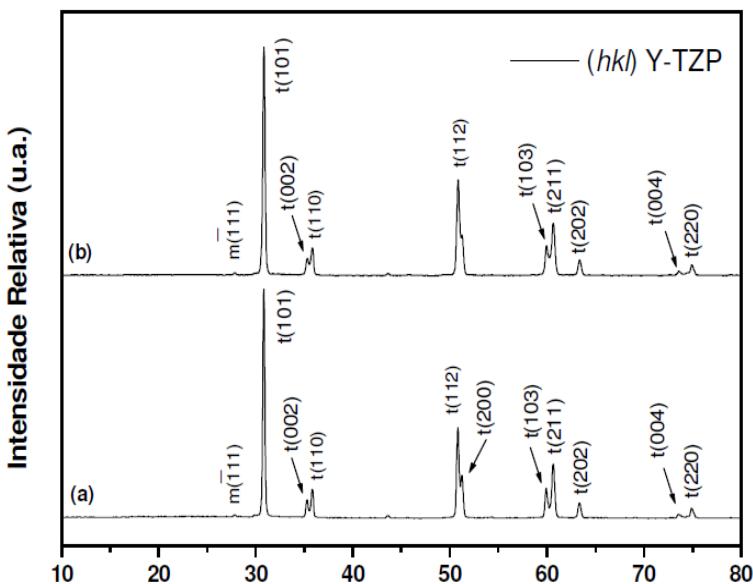
Para as análises de MEV, as pastilhas sinterizadas foram fixadas em stub com fita de carbono e levadas ao equipamento de metalização, ficando recobertas por uma fina camada de ouro. Foi utilizado um equipamento metalizador de ouro/evaporador de carbono com bomba rotatória – Quorum, modelo Q150R ES. Assim preparadas, as amostras foram avaliadas utilizando-se elétrons secundários, por meio de um microscópio eletrônico de varredura Zeiss modelo EVO LS15 (Faculdade de Ciências – UNESP/Bauru).

### 3 . RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Análises por DRX

A Figura 1 ilustra os padrões de difração de raios X obtidos para as pastilhas sinterizadas de 3Y-TZP experimental e VITA InCeram® YZ.

Figura 1: Difratogramas de raios X das pastilhas cerâmicas de Y-TZP sinterizadas a 1530°C por 2h: (a) 3Y-TZP experimental; (b) VITA InCeram® YZ.



Os sistemas cerâmicos de Y-TZP estudados apresentaram padrões de difração de raios X praticamente iguais quando comparados entre si, considerando tanto as fases cristalinas formadas quanto a intensidade destas fases. Os picos de maior intensidade identificados em  $2 = 30,2^\circ, 35,0^\circ, 50,2^\circ, 60,0^\circ, 62,8^\circ$  e  $74,4^\circ$ , planos (101), (110), (112), (211), (202) e (220), respectivamente, foram associados apenas à cristalização da fase tetragonal.

Isto reflete que a metodologia de síntese química para o preparo da cerâmica 3Y-TZP foi satisfatória, pois um dos objetivos era obter um material sintetizado quimicamente com características estruturais semelhantes às apresentadas pelo sistema comercial.

Das análises por DRX realizadas por Liang et al. (2008) em pós de Y-TZP tratados termicamente a 950°C por 2 h, compactados na forma de pastilhas e sinterizados a 1350°C por 2 h, os resultados revelaram a cristalização da fase 100% tetragonal (LIANG et al, 2008). Lazar et al. (2008) descreveram a síntese de pós de Y-TZP dopados com 3 mol% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  por meio de uma rota química de coprecipitação. Os pós foram calcinados a 800°C por 1 h, compactados e finalmente sinterizados a 1500°C por 1 h. A caracterização por DRX em conjunto com refinamento Rietveld (para quantificação das fases formadas) revelou um conteúdo de fase de 96% tetragonal e 4% monoclinica (LAZAR et al., 2008). Da análise da cerâmica VITA In-Ceram® YZ, Kreidler (2008) apresentou os resultados de DRX de blocos cerâmicos

sinterizados a 1530°C por 7 h e 50 min. Os padrões revelaram a presença da fase tetragonal majoritária e menor porção de fase monoclinica (KREIDLER, 2008). Por outro lado, Arata et al. (2014) descreveram a análise quantitativa de fases por DRX em cerâmicas odontológicas de Y-TZP. Nesse estudo, pastilhas da composição VITA foram sinterizadas a 1530°C por 2 h e as análises de DRX indicaram a presença apenas da fase tetragonal (ARATA et al., 2014).

### 3.2 Análises por MEV

As Figuras 2 e 3 ilustram as imagens obtidas da morfologia dos sistemas sinterizados.

Figura 2: Caracterizações morfológicas por MEV em diferentes aumentos para a cerâmica 3Y-TZP experimental sinterizada: (a) 5000x; (b) 10000x.

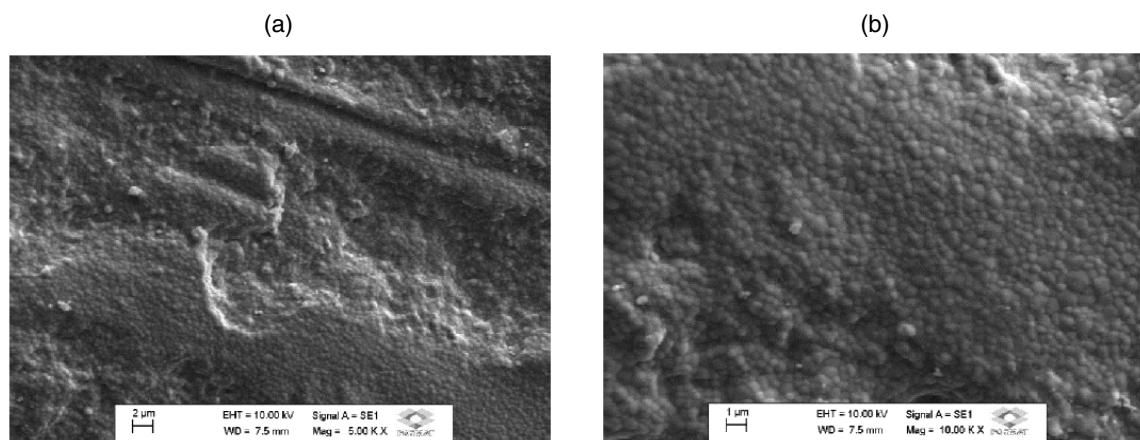
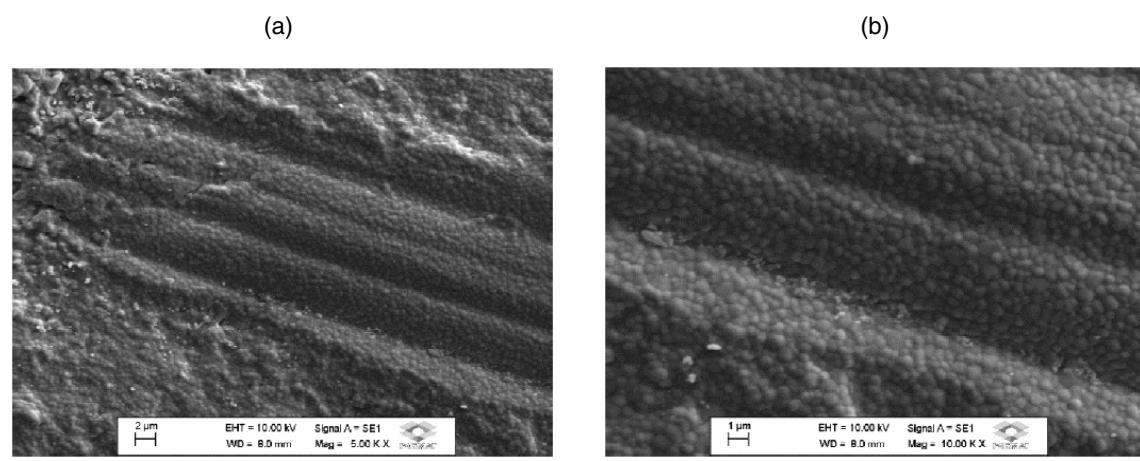


Figura 3: Caracterizações morfológicas por MEV em diferentes aumentos para a cerâmica VITA InCeram® YZ: (a) 5000x; (b) 10000x.



Novamente as análises de MEV revelaram morfologias dos sistemas cerâmicos muito semelhantes. As imagens obtidas com aumento de 5000x, Figuras 2a e 3a, indicam que o processo de sinterização tanto para o sistema experimental quanto para o comercial, conduziu à uma morfologia densa, livre de poros e trincas. Nas imagens obtidas com aumento de 10000x, Figuras 2b e 3b, é possível observar que a morfologia de ambos sistemas cerâmicos de Y-TZP é constituído de partículas homogêneas, com forma esférica e tamanho na escala nanométrica.

No estudo desenvolvido por Presenda et al. (2015), avaliou-se o efeito da sinterização por micro-ondas na microestrutura e propriedades mecânicas em cerâmicas Y-TZP usadas em aplicações odontológicas. Entre as cerâmicas estudadas, o sistema VITA In-Ceram® YZ foi sinterizado em um forno elétrico convencional, sob duas condições distintas de aquecimento: 1300°C e 1400°C por um tempo de permanência de 2 h. As imagens das análises de MEV possibilitaram determinar os tamanhos de partículas para cada uma das temperaturas de sinterização,  $229 \pm 67$  nm (1300°C) e  $286 \pm 68$  nm (1400°C). Além disso, os autores descreveram a morfologia como densa e livre de poros (PRESENDA et al., 2015). Em um estudo mais recente, Tong et al. (2016) investigaram as propriedades mecânicas e óticas de três cerâmicas Y-TZP comerciais conhecidas por apresentarem elevada translucidez, elevada resistência e elevada área superficial. A composição de elevada área superficial foi sinterizada a 1350°C por 2 h e analisada, entre outras técnicas, por MEV. As imagens revelaram que os contornos de grãos foram claramente visíveis e o tamanho dos grãos não foi uniforme. Embora o tamanho médio dos grãos tenha sido calculado em 0,47 µm, muitos grãos largos com tamanho maior que 1 µm foram identificados (TONG et al, 2016).

Assim, a partir dos resultados obtidos das caracterizações por DRX e MEV, conclui-se que a síntese química do sistema 3Y-TZP foi realizada com êxito, possibilitando obter um material com propriedades estruturais e morfológicas comparáveis às apresentadas pelo sistema comercial VITA InCeram® YZ.

#### 4 . CONCLUSÕES

Das caracterizações estruturais por DRX e morfológicas por MEV da cerâmica de 3Y-TZP sinterizada verificou-se que o sistema experimental obtido pelo método de precursores poliméricos apresentou propriedades muito semelhantes às apresentadas pelo sistema comercial VITA InCeram® YZ. A fase cristalina formada foi majoritariamente tetragonal e a morfologia constituída de partículas homogêneas, com forma esférica e tamanho na escala nanométrica. Conclui-se que a síntese da cerâmica 3Y-TZP foi realizada com êxito, possibilitando obter um material com propriedades adequadas para uma possível aplicação odontológica.

#### AGRADECIMENTOS

Este estudo teve apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES). Os autores também agradecem aos Professores Fenelon Martinho Lima Pontes e Luís A. Sousa Marques da Rocha da Faculdade de Ciências – UNESP/Bauru, pelo suporte nas análises de DRX e MEV, respectivamente.

## REFERÊNCIAS

- ANDRADE, I. M. Síntese pelo método Pechini e caracterização de zircônia-céria e zircônia-céria-neodímio. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006. 118 f.
- ANUSAVICE Kenneth J.; SHEN Chiayi; RAWLS H. Ralph. Phillips Materiais Dentários. 12. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.
- ARATA, A.; CAMPOS, T. M. B.; MACHADO, J. P. B.; LAZAR, D. R. R.; USSUI, V.; LIMA, N. B.; TANGO, R. N. Quantitative phase analysis from X-ray diffraction in Y-TZP dental ceramics: A critical evaluation. *Journal of Dentistry*, v. 42, p. 1487-1494, 2014.
- CAMPOSILVAN E.; TORRENTS O.; ANGLADA M. Small-scale mechanical behavior of zirconia. *Acta materialia*, v. 80, 2014.
- DENRY I.; KELLY J. R. Emerging ceramic-based materials for dentistry. *J. dent. Res.*, v. 93, 2014.
- GARVIE R. C.; HANNINK R. H.; PASCOE R. T. Ceramic steel?. *Nature (London)*, vol. 285, p. 703-704, 1975.
- KELLY R. Dental ceramics: current thinking and trends. *The Dental Clinics of North America*, v. 48, 2004.
- KELLY R.; DENRY I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dental Materials*, v. 24, 2008.
- KREIDLER, M. A. M. Caracterização da influência do tipo de sinterização na composição química, resistência à flexão e dureza de blocos cerâmicos para CAD/CAM. Tese (Doutorado em Ciências Odontológicas) – Faculdade de Odontologia de Araraquara da Universidade Estadual Paulista, 2008. 180 f.
- LAZAR, D. R. R.; BOTTINO, M. C.; OZCAN, M.; VALANDRO, L. F.; AMARAL, R.; USSUI, V.; BRESSIANI, A. H. A. Y-TZP ceramic processing from coprecipitated powders: a comparative study with three commercial dental ceramics. *Dental Materials*, v. 24, n. 12, p. 1676-1685, 2008.
- LIANG X.; et al. Preparation and properties of dental zirconia ceramics. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, v. 15, p. 764-768, 2008.
- MIYAZAKI T.; et al. Current status of zirconia restoration. *Journal of Prosthodontic Research*, v. 57, 2013.
- PECHINI M P. Method of preparing lead and alkaline-earth titanates and niobates and coatings method using the same to form a capacitor. Sprague Electric Company US 3330697, 1967.
- PICONI C.; MACCAURO G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, v. 20, 1999.
- PRESENDA A.; et al. Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications. *Ceramics International*, v. 41, p. 7125-7132, 2015.
- TADOKORO, S. K.; MUCCILLO, E. N. S. Zircônia tetragonal policristalina. Parte I: Síntese e caracterização. Anais ABC, 2004.
- TONG H.; et al. Characterization of three commercial Y-TZP ceramics produced for their High – Translucency, High – strength and High – Surface Area. *Ceramics International*, v. 42, p. 1077-1085, 2016.
- ZHAO T.; ZHU J.; LUO J. Study of crack propagation behavior in single crystalline tetragonal zirconia with the phase field method. *Engineering fracture mechanics*, v. 159, 2016.

# CAPÍTULO 7

## APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE MINÉRIO DE MANGANÊS PARA OBTENÇÃO DE PELOTAS

Data de aceite: 15/10/2020

### Milton Teles Neto

Universidade Federal de Ouro Preto,  
Departamento de Engenharia Mecânica  
Ouro Preto – Minas Gerais  
<http://lattes.cnpq.br/5820590229259613>

### Margarida Márcia Fernandes Lima

Universidade Federal de Ouro Preto,  
Departamento de Engenharia Mecânica  
Ouro Preto – Minas Gerais  
<http://lattes.cnpq.br/1795077420118200>

### Rhelman Rossano Urzedo Queiroz

Instituto Federal de Minas Gerais, campus Ouro  
Preto, Coordenadoria de Metalurgia  
Ouro Preto – Minas Gerais  
<http://lattes.cnpq.br/1745642248868023>

### Rosa Malena Fernandes Lima

Universidade Federal de Ouro Preto,  
Departamento de Engenharia de Minas  
Ouro Preto – Minas Gerais  
<http://lattes.cnpq.br/0232995533976144>

**RESUMO:** Atualmente o processo de pelotização tem sido eleito como a melhor opção de aglomeração de finos de minérios devido à crescente escassez dos minérios ricos nos metais de interesse. Este trabalho

teve como objetivo o estudo da influência de diferentes intervalos de tempo durante a queima em pelotas de resíduo de minério de manganês. As pelotas foram queimadas em quatro condições diferentes: 1155°C durante 10min, 1155°C durante 30min, 1160°C durante 10min e 1160°C durante 30min. Após a queima, os produtos foram caracterizados por MO, MEV/EDS, difração de raios X, densidade geométrica e ensaios de compressão. Nas análises feitas em MEV/EDS detectaram-se fases com predominância de manganês e outras ricas em silício evidenciando a presença de quartzo. Pela difração de raios X foram detectadas as fases: bixbyita, jadeíta, magnesioferrita, bustamita, aegirina, diopsídio e braunita. Para as pelotas verdes a média dos valores de densidade geométrica foi de  $(1,41 \pm 0,12) \text{ g/cm}^3$ , já a média dos valores de densidade geométrica para as pelotas queimadas foi de  $(1,26 \pm 0,21) \text{ g/cm}^3$ . A maior resistência mecânica encontrada durante os ensaios de compressão foi de  $(0,43 \pm 0,3) \text{ kN}$  para a condição de trabalho de 12% de CaO, queima a 1160°C por 30min. Para todas as condições de trabalho, o intervalo de tempo de 30min foi mais efetivo para o aumento de resistência mecânica.

**PALAVRAS-CHAVE:** pelotização, caracterização, aproveitamento de resíduos de minérios

## USE OF MANGANESE ORE TAILINGS TO OBTAIN PELLETS

**ABSTRACT:** Currently, the pelletizing has been chosen as the best option for agglomeration of ore fines due to the scarcity of high-grade ores. This work aimed to study the influence of different times and temperatures of burning on the pelletizing of manganese ore tailings. The pellets were burned in four different conditions: 1155°C for 10min, 1155°C for 30min, 1160°C for 10min and 1160°C for 30min. After burning, the products were characterized by OM, SEM/EDS, X-ray diffraction, geometric density and compressive strength tests. In the SEM/EDS analyzes, phases with predominance of manganese and silicon were detected, showing the presence of quartz. The X-ray diffraction detected the phases: bixbyite, jadeite, magnesioferrite, bustamite, aegirin, diopside and braunite. For the green pellets the average of the geometric density values was  $(1.41 \pm 0.12) \text{ g/cm}^3$ , while the average of the geometric density values for the burned pellets was  $(1.26 \pm 0.21) \text{ g/cm}^3$ . The highest mechanical strength was of  $(0.4338 \pm 0.3) \text{ kN}$  for the working condition with 12%CaO, burning at 1160°C for 30min. For all working conditions, the 30min time was more effective for increasing mechanical strength.

**KEYWORDS:** pelletizing, characterization, reuse of ore tailings

### 1. INTRODUÇÃO

A metalurgia do pó é um processo que consiste em homogeneizar, compactar ou modelar uma mistura de pós e aquecê-la abaixo da sua temperatura de fusão visando à coesão das partículas e resistência mecânica do produto. Assim, os processos de aglomeração mais comuns são: pelotização, sinterização e briquetagem (MORO & AURAS, 2007).

Devido a crescente escassez dos minérios ricos nos metais de interesse e geração de resíduos com granulometria cada vez mais fina, a pelotização tem-se apresentado como o processo mais adequado para aproveitamento desses materiais (CARVALHO, 2012).

A pelotização foi desenvolvida devido a uma necessidade de se aproveitar os finos do minério de ferro (com granulometria menor que 0,15mm). Principalmente em países que não detinham grandes reservas desse minério, oriundos da sua lavra e beneficiamento e que eram totalmente descartados devido à impossibilidade de manuseio, se tornando, por assim dizer, resíduos (MEYER, 1980).

O processo de pelotização pode ser definido em três etapas básicas:

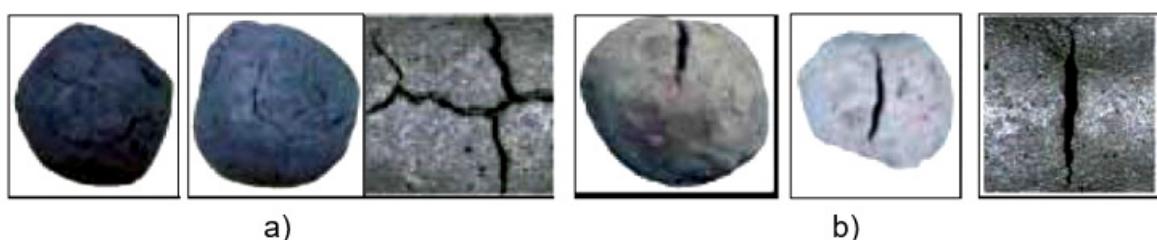
1. Preparação das matérias primas;
2. Formação das pelotas cruas; e
3. Produção da pelota queimada.

A obtenção de êxito na produção das pelotas é dependente do sucesso de cada etapa. Um erro em uma etapa precedente não pode ser corrigido nas etapas seguintes (NUNES, 2004).

As pelotas aproximadamente esféricas, com tamanhos adequados são uma das matérias primas dos altos fornos e suas boas características mecânicas são essenciais para que o transporte para os clientes se torne possível, sem a geração de novos finos (MEYER, 1980).

A ocorrência de trincas durante a etapa de queima tem como principal efeito a queda brusca na resistência mecânica das pelotas queimadas. Fonseca (2004) investigou e definiu a origem de dois tipos de trincas durante a queima das pelotas, que podem ser vistas na Figura 1.

Figura 1: Ocorrência de trincas em pelotas, (a) trincas de origem térmica, (b) trincas de resiliência.



As trincas térmicas são decorrentes dos choques térmicos nas pelotas na etapa de queima. Enquanto as trincas de resiliência estão associadas à perda de resistência mecânica nas pelotas na etapa de queima em função da saturação dos poros da pelota com água (FONSECA, 2004).

Segundo Mourão et al. (2007), as pelotas verdes devem apresentar uma resistência mínima para o manuseio local da ordem de 100 N/pelota. Porém, esse valor é insuficiente para o transporte em grandes distâncias e para a carga de altos-fornos. Após a queima, a resistência à compressão desejada é de cerca de 3000 N/pelota.

As pelotas possuem características peculiares como: alta porosidade, tamanho aproximadamente uniforme, alta resistência mecânica e à abrasão e grande concentração do minério de interesse, todos esses parâmetros são relevantes para a qualificação das pelotas (NUNES, 2004).

Sabe-se que a maior parte da produção de minério de manganês é destinada à fabricação de aço e ferroligas. A presença do manganês nos aços e nas ferroligas em geral tem como objetivos aumentar a resistência mecânica e diminuir a quantidade de sulfeto de ferro, evitando assim a fragilidade a quente pela sua maior afinidade ao enxofre do que o ferro (ALMEIDA, 2010).

A pelotização com o minério de manganês é semelhante à de minério de ferro, com algumas particularidades. Zhu, Yu, Zhou e Pan (2014) afirmam que pelotas de minério de manganês devem ser queimadas em temperaturas superiores as pelotas de minério de ferro para garantir a qualidade do produto final.

Visando ao aproveitamento de finos de minério com baixo teor de manganês, este trabalho propôs obter e caracterizar pelotas a partir de resíduos de minério de manganês com diferentes quantidades de cal, intervalos de tempos e temperaturas de queima. Sendo a principal variável investigada o intervalo de tempo. As pelotas foram caracterizadas por MO, MEV/EDS, difração de raios X, densidade geométrica e resistência à compressão.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi realizado com resíduos de minério de manganês proveniente da mina de Morro da mina, em Conselheiro Lafaiete-MG, em sua forma in natura.

### 2.1 *Preparação do minério*

O minério de manganês foi moído a seco em um moinho de bolas para uma granulometria abaixo de 0,044mm (325#) durante aproximadamente 12h. Assim, uma amostra desse minério foi obtida com uma massa de 4,5kg.

### 2.2 *Homogeneização e formação de pelotas cruas*

As composições das misturas dos pós para obtenção das pelotas cruas constavam de minério de manganês, cal (9% e 12%) e carvão ativado (12%). Para tanto, utilizou-se 1,185kg de minério de manganês, 180g de carvão ativado e 135g de cal, para a quantidade de massa referente a 9% de cal e 1,140kg de minério de manganês, 180g de carvão ativado e 180g de cal, para a quantidade de massa referente a 12% de cal, ambas as amostras receberam 12% de carvão ativado. A homogeneização das misturas foi realizada durante 4h em um misturador do tipo Y com capacidade de 10kg da marca Topsizer. Assim, foram obtidas duas amostras com aproximadamente 1,5kg.

Um disco pelotizador da marca Dialmática com capacidade de 1kg foi ajustado em um ângulo de 50° a uma velocidade de 22,5rpm, conforme experimentos realizados por Lima, Lyra, Queiroz e Lima (2018).

As pelotas foram formadas a partir da introdução da mistura no disco pelotizador por meio de uma esteira alimentadora. De maneira progressiva, água foi adicionada à mistura. Para 200g da mistura, utilizou-se cerca de 60g de água para a formação das pelotas. À medida que o disco se movimentava era adicionada a mistura e, logo depois, água para o crescimento das pelotas. Por fim, foram obtidas 250 amostras, sendo 125 com concentração mássica de 9% de cal e 125 com concentração mássica de 12% de cal.

Tomaram-se três medições do diâmetro de cada pelota verde com um paquímetro da marca Mitutoyo, modelo PK-0505CP, de forma que a média representasse melhor o valor do diâmetro de cada pelota, tendo em vista

que elas apresentavam superfícies irregulares e não uma esfera perfeita. Buscou-se obter pelotas de diâmetro entre 15 e 25mm, conforme é indicado por Faria (2008) e Lima et al. (2018). Além dos diâmetros, foi mensurada também a massa de cada amostra utilizando uma balança com precisão de quatro casas decimais da marca Sartorius, modelo MSU324P.

### **2.3 Queima**

O processo de queima foi realizado em três etapas utilizando um forno mufla da marca FORTELAB - Modelo ML 1300/20. A primeira etapa consistiu em elevar a temperatura do forno da temperatura ambiente para 1155°C ou 1160°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. A segunda etapa tratava-se de colocar a pelota verde no interior do forno da maneira mais rápida possível. Para tanto, a porta do forno era aberta de maneira breve e as pelotas, dispostas em bandejas de aço inoxidável, eram postas no seu interior. Na última etapa, as amostras permaneciam no interior do forno na temperatura desejada durante 10min ou 30min e, finalmente, deixadas resfriar dentro do forno.

Assim, oito condições de trabalho foram utilizadas:

- 1) 9% de cal, 12% de carvão ativado, 1155°C, 10min;
- 2) 9% de cal, 12% de carvão ativado, 1155°C, 30min;
- 3) 9% de cal, 12% de carvão ativado, 1160°C, 10min;
- 4) 9% de cal, 12% de carvão ativado, 1160°C, 30min;
- 5) 12% de cal, 12% de carvão ativado, 1155°C, 10min;
- 6) 12% de cal, 12% de carvão ativado, 1155°C, 30min;
- 7) 12% de cal, 12% de carvão ativado, 1160°C, 10min;
- 8) 12% de cal, 12% de carvão ativado, 1160°C, 30min.

### **2.4 Caracterização microestrutural**

Inicialmente, as pelotas foram lixadas em lixas de número 180 tomando a forma de uma meia lua. A seguir, fez-se embutimento a frio das pelotas com resina acrílica, da marca Epoxiglass, de cura longa, sob vácuo. Prosseguindo, fez-se lixamento das pelotas em lixas de números: 220, 320, 400, 600, 800, 1000 e 1200. Finalmente, o polimento foi realizado utilizando pasta de diamante com granulometrias de 6µm, 3µm e 1µm. As etapas de lixamento e polimento foram realizadas em uma máquina de lixamento/polimento da marca AROTEC, modelo AROPOL.

Um microscópio óptico metalúrgico da marca Olympus (modelo BX51M) foi utilizado para a observação das microestruturas. Por meio de uma câmera interligada ao microscópio e utilizando o software Analysis da Olympus foram obtidas imagens das amostras. Por último, um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JXA-8900RL, com EDS foi utilizado para auxiliar na caracterização das amostras.

Um difratômetro de raios X da marca PANalytical, modelo X'Pert<sup>3</sup> Powder, com tubo de cobre e filtro de níquel foi utilizado para caracterização das fases presentes nas amostras queimadas. O software utilizado para a coleta de dados foi o Data Colector e para o tratamento dos dados o software High Score Plus.

## 2.5 *Ensaios de compressão*

As pelotas foram submetidas a ensaios de compressão utilizando uma máquina universal de ensaios de fabricação da Time Group, modelo WDW-100. Para cada condição de trabalho foram ensaiadas aproximadamente 30 pelotas. Utilizando o software WinWdw Eletronic Universal Testing Machine Measure & Control System foram obtidas planilhas com os dados dos ensaios e as curvas de carga em função da variação de altura das pelotas.

## 2.6 *Densidade geométrica*

A partir dos dados dos diâmetros e massas das pelotas foram realizados cálculos das densidades geométricas de todas as pelotas, verdes e queimadas, conforme a Equação (1).

$$\text{Densidade Geométrica} = \frac{m}{\frac{4\pi r^3}{3}} \left( \frac{g}{cm^3} \right)$$

A partir das médias dos valores encontrados e seus respectivos desvios padrões, gráficos foram gerados.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 *Queima*

O intuito deste trabalho foi simular em parte um processo industrial de queima de pelotas em que as mesmas passassem continuamente por uma zona de aquecimento, queima e resfriamento. No entanto, devido à logística de utilização do forno tipo mufla em laboratório, as amostras foram deixadas resfriar dentro do forno.

O aspecto das amostras após a queima pode ser visto na Figura 2. Algumas trincas superficiais de origem térmica, semelhantes as da Figura 1, são observadas.

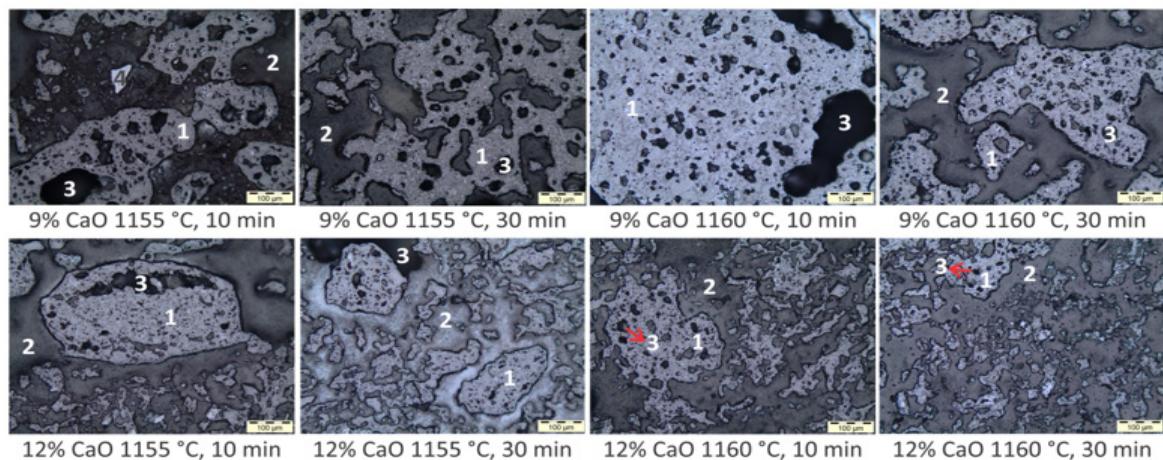
Figura 2: Pelotas com 12% de cal queimadas a 1160°C por 30min.



### 3.2 Microscopia óptica

Na Figura 3 estão apresentadas as microestruturas das amostras obtidas em microscópio óptico para cada condição de trabalho estudada. Elas são típicas de pelotas queimadas, com muita porosidade. Nestas micrografias estão indicadas por números algumas fases das amostras que se apresentaram acinzentadas, claras e brilhantes. As regiões mais escuras são poros e algumas regiões cinza de preenchimento correspondem à resina que se adentrou nas amostras.

Figura 3: Micrografias das amostras observadas em microscopia óptica, (1) resíduo de minério de manganês, (2) resina que adentrou a amostra, (3) poros e (4) fase contendo zircônio (PEREIRA, LIMA & LIMA, 2014).



### 3.3 Microscopia eletrônica de varredura com análises EDS

As microestruturas obtidas por MEV estão apresentadas nas Figuras 4 e 5, e os resultados das análises químicas, com EDS, das microrregiões estão exibidos nas Tabelas 1 e 2. A partir das análises químicas de microrregiões EDS optou-se por apresentar os elementos químicos na forma de óxidos. Em todas as imagens existem identificadores para cada fase:

- 1) Fase rica em manganês;
- 2) Resina que adentrou a amostra;
- 3) Poros e;
- 4) Quartzo.

A partir das Figuras 4 e 5 é possível observar fases claras, ricas em manganês, como é elucidado nas Tabelas 1 e 2. A presença de óxido de magnésio se deve ao fato de esse elemento ter um número atômico muito próximo ao do manganês e, por consequência é facilmente encontrado manganês junto com magnésio na natureza.

Figura 4: Microestrutura da amostra da condição de trabalho, 12% de cal, 12% de carvão ativado – 1155°C, 10min observada em MEV/EDS, (1) fase rica em manganês, (2) resina que adentrou a amostra e (3) poros.

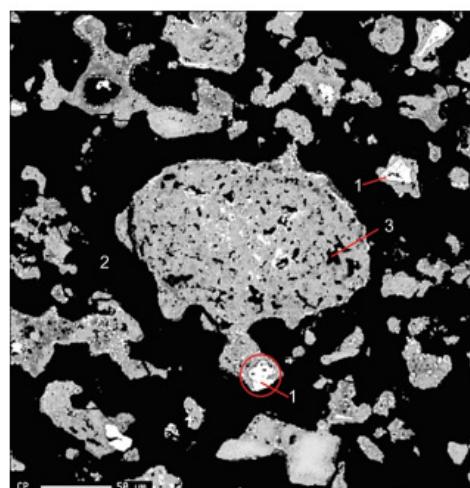


Tabela 1: Análise química de microrregião EDS da fase rica em manganês para a condição de trabalho: 12% de cal – 1155°C, 10min. Ponto 1 da Figura 3. Porcentagem em peso.

Óxidos previstos										
Na <sub>2</sub> O	MnO	ZrO <sub>2</sub>	MgO	FeO	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>
0,040	59,266	0,000	4,828	26,266	0,010	0,418	0,012	0,531	1,057	0,235

### 3.4 Difração de raios X

Os difratogramas gerados nos ensaios de difração de raios X das amostras queimadas estão apresentados na Figura 6. Devido ao fato de o minério de manganês utilizado nos experimentos ser silício-carbonatado foi notada a presença de fases minerais contendo silício, manganês ou magnésio, tais como, magnesioferrita, jadeíta, diopsídio, bustamita, dentre outras.

Figura 5: Microestrutura da amostra da condição de trabalho, 12% de cal – 1160°C, 10min observada em MEV/EDS, (1) fase rica em manganês, (2) resina que adentrou a amostra e (3) poros.

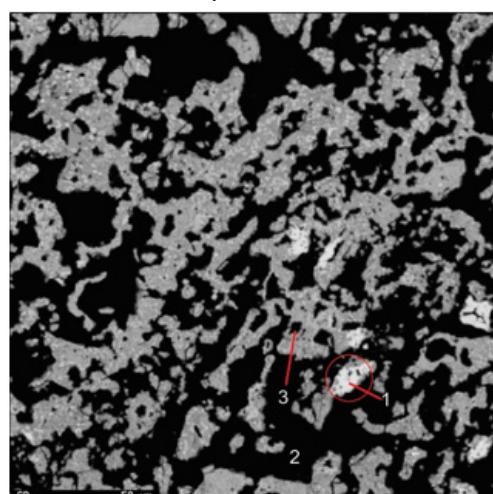


Tabela 2: Análise química de microrregião EDS da fase rica em manganês para a condição de trabalho: 12% de cal – 1160°C, 10min. Ponto 1 da Figura 4. Porcentagem em peso.

Óxidos previstos										
Na <sub>2</sub> O	MnO	ZrO <sub>2</sub>	MgO	FeO	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>
0,021	64,891	0,000	4,347	21,208	0,000	0,142	0,000	0,120	0,501	0,290

### 3.5 Densidade geométrica

Para as pelotas verdes, que posteriormente foram queimadas nas condições de trabalho especificadas na Figura 7, a média dos valores de densidade geométrica girou em torno de 1,40g/cm<sup>3</sup> e não houve variações independentemente da porcentagem de cal. Esse valor é semelhante ao encontrado por Lima et al. (2018), isso demonstra que as pelotas tiveram um padrão de produção, com massas e volumes semelhantes. Para cada condição de trabalho houve um baixo desvio padrão, salientando a padronização de produção das amostras.

Figura 6: Difratogramas das amostras queimadas.

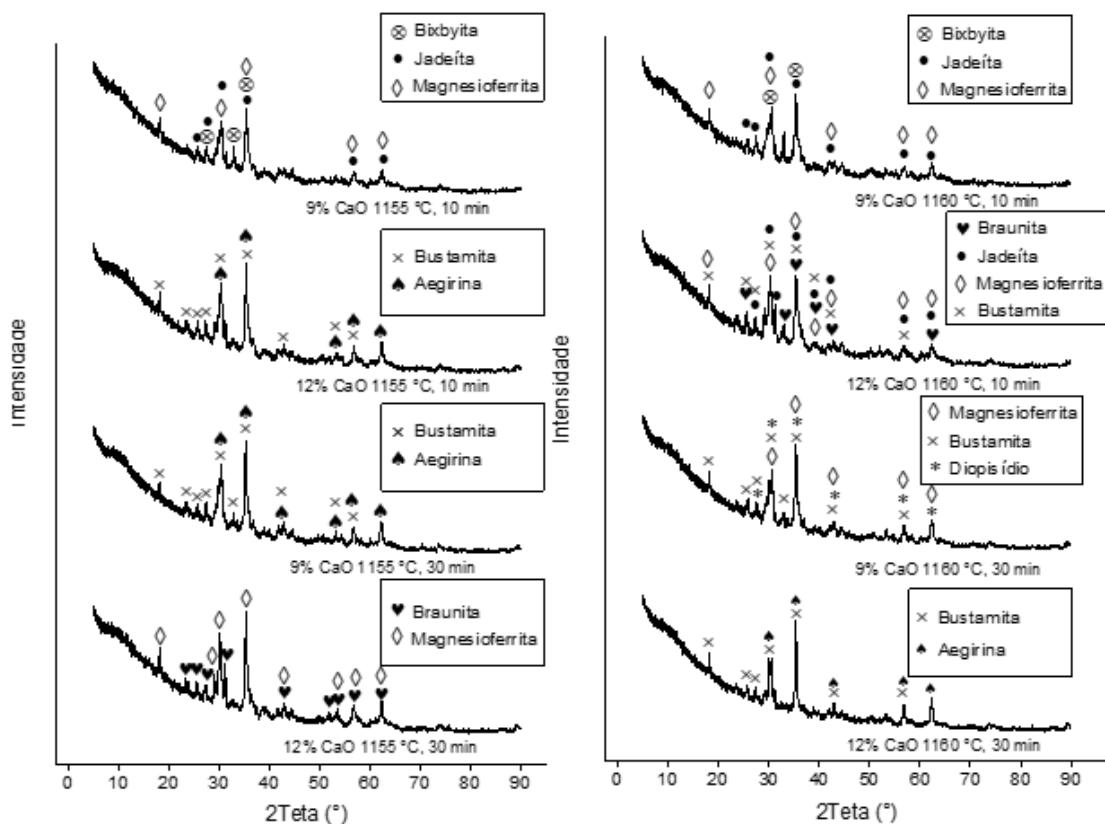
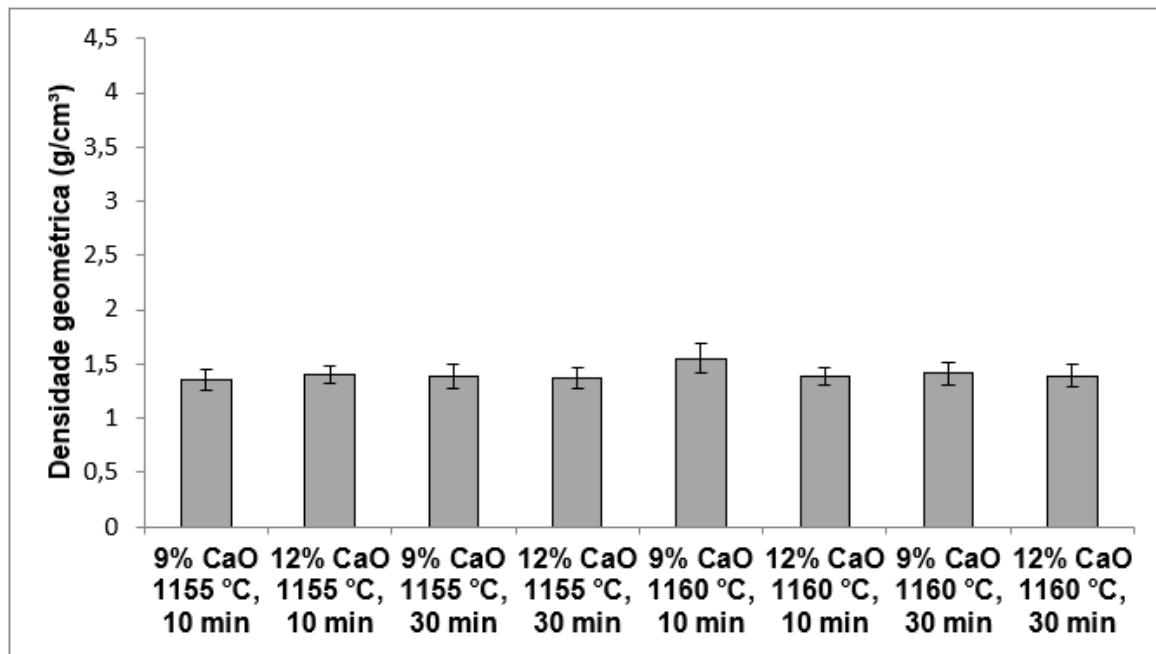
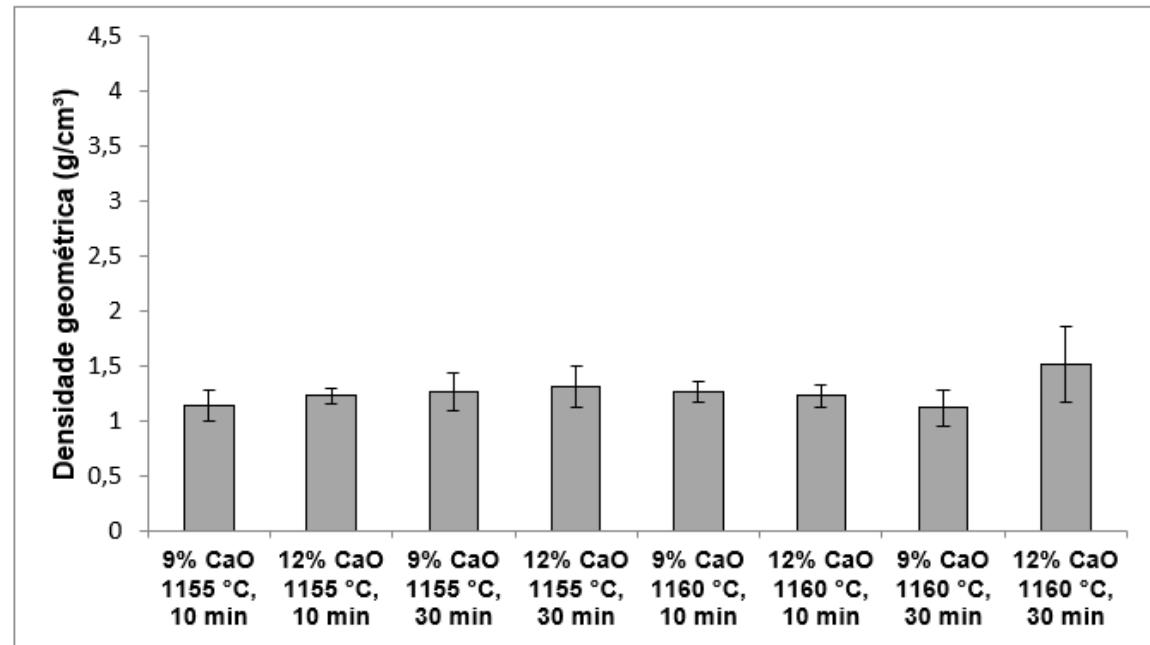


Figura 7: Valores de densidade geométrica das pelotas verdes.



Os valores de densidade geométrica das pelotas queimadas são apresentados na Figura 8. Estes valores são inferiores aos das pelotas verdes devido ao processo de queima. Nesta etapa ocorre a evaporação de umidade presente nas amostras, ocasionando uma diminuição na massa das pelotas. A média dos valores de densidade geométrica se deu em torno de 1,26g/cm<sup>3</sup>.

Figura 8: Valores de densidade geométrica das pelotas queimadas.



### 3.6 Ensaios de compressão

Nas Figuras 9 a 10 estão apresentadas partes fraturadas das pelotas e o gráfico característico, respectivamente, relativo à resistência à compressão para a condição de trabalho de 9% de CaO, 12% de carvão ativado, 1160°C, 10min.

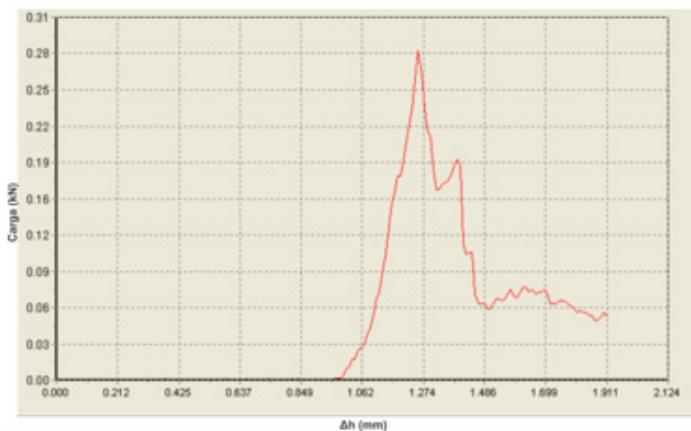
O último ponto antes da queda brusca da curva foi considerado o ponto de carga máxima da amostra. Após esse ponto toda a continuidade do gráfico foi tida como esboroamento da pelota. A falta de homogeneidade e a não criação do núcleo no interior da pelota fizeram que a resistência mecânica fosse menor.

Os resultados dos ensaios de compressão estão apresentados na Figura 11. Este gráfico leva em consideração a média da carga máxima suportada pelas pelotas durante os ensaios de compressão. Pode-se constatar que a maior resistência à compressão foi de  $(0,43 \pm 0,30)\text{kN}$  observada na condição de trabalho: 12% de cal, 12% de carvão ativado,  $1160^\circ\text{C}$ , 30min.

Figura 9: Partes fraturadas de pelotas com 9% de CaO, 12% de carvão ativado,  $1160^\circ\text{C}$ , 10min.



Figura 10: Curva da carga versus variação de altura para a condição de trabalho de 9% de cal, 12% de carvão ativado,  $1160^\circ\text{C}$ , 10min. Ensaio de compressão.

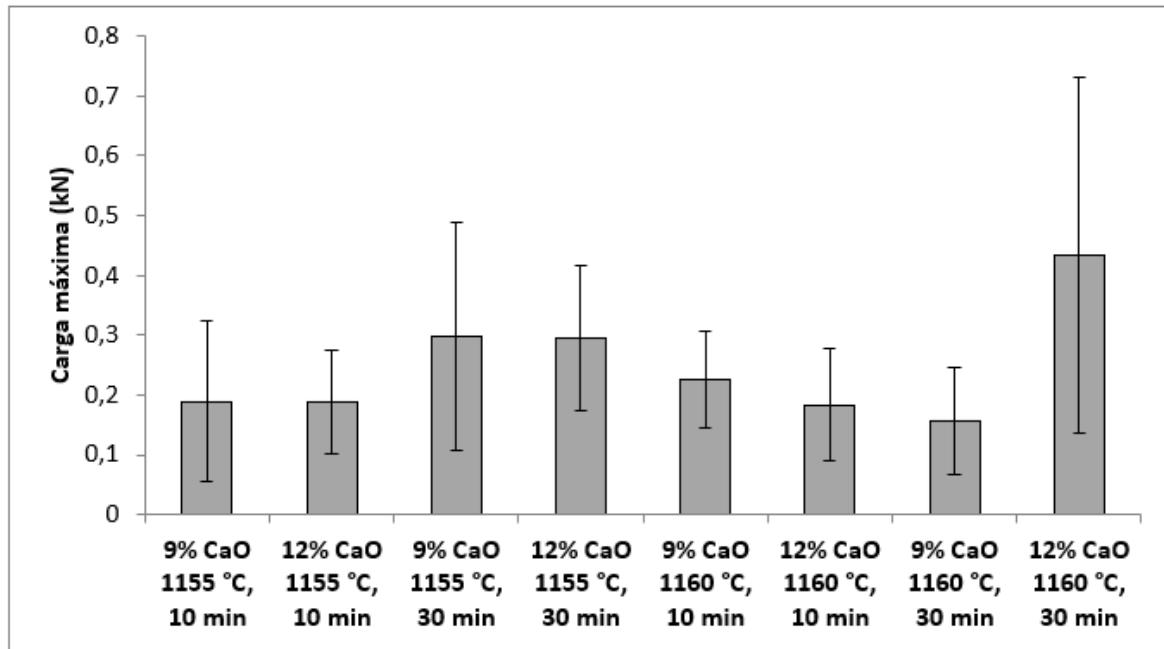


Com exceção da condição de 9% de cal,  $1160^\circ\text{C}$  por 30min, todas as outras amostras apresentaram valores de resistência mecânica superiores, se comparadas às pelotas queimadas durante 10min. Em geral as pelotas queimadas durante 30min apresentaram uma resistência mecânica 1,5 vezes maior que o outro intervalo de tempo.

Finalmente, pode-se dizer que ao se tentar simular uma condição de trabalho mais rápida e econômica, os valores de resistência mecânica atingidos pelas

amostras foram bem inferiores àqueles obtidos por Lima et al. (2018). Deve-se ressaltar que a cal utilizada neste trabalho tinha composição química diferente daquela utilizada por Lima et al. (2018). No entanto, de forma mais expressiva, as condições de trabalho mais severas, tentando simular um processo industrial, propiciaram a menor resistência mecânica das pelotas.

Figura 11: Carga máxima obtida nos ensaios de compressão das pelotas queimadas para cada condição de trabalho.



Conforme Mourão et al. (2007), apenas pelotas com carga de ruptura superior a 3kN apresentariam características interessantes para utilização. Logo as pelotas estudadas não apresentaram o perfil aproveitável, sendo necessário rever as condições de trabalho para conferir maior resistência mecânica.

#### 4. CONCLUSÕES

Para as condições de trabalho realizadas, conclui-se que:

Todas as amostras, independentemente da condição de trabalho, apresentaram porosidade elevada, típica de pelotas queimadas. Foram observadas nas microestruturas das amostras fases ricas em manganês caracterizadas por uma coloração branca.

Devido ao fato de o minério de manganês utilizado nos experimentos ser sílico-carbonatado foi notada a presença de fases minerais contendo manganês, silício, magnésio, além de outros elementos. Nos ensaios de difração de raios X foram detectadas as fases: bixbyita, jadeíta, magnesioferrita, bustamita, aegirina, diopsídio e braunita. A presença de fases com magnésio se deve a proximidade do número atômico deste com o manganês.

A média dos valores de densidade geométrica das pelotas verdes foi superior a das queimadas. Para as pelotas verdes a média foi de  $(1,40 \pm 0,12)$  g/cm<sup>3</sup> e para as amostras queimadas foi de  $(1,26 \pm 0,21)$  g/cm<sup>3</sup>.

A maior resistência mecânica encontrada durante os ensaios de compressão foi de  $(0,43 \pm 0,30)$  kN para a condição de trabalho de 12% de cal, queimada a 1160°C por 30min.

## AGRADECIMENTOS

À FAPEMIG pelo fornecimento de todos os equipamentos utilizados neste trabalho e à UFOP e ao CNPq pela bolsa concedida na modalidade PIBIC/CNPq-2017-18.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. B. **Caracterização químico-mineralógica de minérios de manganês.** 2010. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- CARVALHO, B. C. L. **Aproveitamento de minérios de ferro de baixo teor: tendências, tecnologias utilizadas e influências no sequenciamento de lavra.** 2012. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
- FARIA, G. L. **Estudo geometalúrgico de granulado e pelota de minério de manganês.** 2011. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
- FONSECA, M. C. **Influência da distribuição granulométrica do pellet feed no processo de aglomeração e na qualidade da pelota de minério de ferro para redução direta.** 2004. 142 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
- LIMA, M. M. F., LYRA, T. R., QUEIROZ, R. R. U., LIMA, R. M. F. (2018). **Study of the Relationship between the Process Parameters and the Properties of the Manganese Ore Pellets.** Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), Foz do Iguaçu, Brasil.
- MEYER, K. (1980). **Pelletizing of Iron Ores.** Düsseldorf, Alemanha: Springer-Verlag.
- MORO, M. & AURAS, A. P. **Processos de Fabricação: Metalurgia do pó e o futuro da indústria.** (2007) Disponível em: <http://norbertocefetsc.pro.br/downloads/metalurgiadop.pdf>. Acesso em: 30 Jun. 2020.
- MOURÃO, M. B., YOKOJI, A., MALYNOWSKYJ, A., TAKANO, C. A. S. L. C., QUITES, E. E. C., GENTILE, E. F., BOLOTA, G. F. B. L. S. J. R., GONÇALVES, M., FACO, R. J. (1980). **Introdução à Siderurgia.** São Paulo, SP: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais.
- NUNES, J. E. F. **Controle de um Processo de Pelotização: Realimentação por Imagem.** 2004. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- PEREIRA, M. J., LIMA, M. M. F., LIMA, R. M. F. (2014) **Calcination and characterization studies of a Brazilian manganese ore tailing.** International Journal of mineral Processing (Print), 131, 26-30.

ZHU, D. Q., YU, W., ZHOU, X., PAN, J. (2014) **Strengthening pelletization of manganese ore fines containing high combined water by high pressure roll grinding and optimized temperature elevation system.** Journal of Central South University, 21, 3485-3491. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11771-014-2326-4>.

# CAPÍTULO 8

## SINTERIZAÇÃO AO NATURAL DE COMPÓSITOS COM MATRIZ DE ALUMÍNIO REFORÇADOS COM 5%P, 10%P E 15%P DE RESÍDUOS DE MINÉRIO DE MANGANÊS

Data de aceite: 15/10/2020

### Margarida Márcia Fernandes Lima

Universidade Federal de Ouro Preto,  
Departamento de Engenharia Mecânica

Ouro Preto – Minas Gerais

<http://lattes.cnpq.br/1795077420118200>

### Vítor Martins Incalado

Universidade Federal de Ouro Preto,  
Departamento de Engenharia Mecânica

Ouro Preto – Minas Gerais

<http://lattes.cnpq.br/8254735449407107>

### Rhelman Rossano Urzedo Queiroz

Instituto Federal de Minas Gerais, campus Ouro  
Preto, Coordenadoria de Metalurgia

Ouro Preto – Minas Gerais

<http://lattes.cnpq.br/1745642248868023>

### Rosa Malena Fernandes Lima

Universidade Federal de Ouro Preto,  
Departamento de Engenharia de Minas

Ouro Preto – Minas Gerais

<http://lattes.cnpq.br/0232995533976144>

compósitos foram obtidos com resíduos de minério de manganês e alumínio pelo processo de sinterização. Os compósitos foram obtidos com 5%p, 10%p e 15%p de resíduos de minério com  $D90=44,14\mu m$  e pó de alumínio com  $D90=73,43\mu m$ . As misturas foram homogeneizadas em gral de ágata por 3600s. As amostras verdes foram obtidas com pressão de compactação de 140MPa e sinterizadas a 600°C e 610°C durante 120min e 180min. As caracterizações foram realizadas por perda de peso, densidade geométrica, MO e MEV/EDS, microdureza Vickers e testes de compressão. As microestruturas das amostras apresentaram porosidade e fases contendo diversos elementos químicos, tais como: Al, Mn, Mg, Si, Zr, Ca, C, etc. Todos os compósitos sinterizados apresentaram menor perda de massa em relação às amostras de alumínio e valores menores de densidade geométrica do que as amostras verdes. A melhor condição de trabalho foi de 610°C durante 120min, pois essas amostras apresentaram maiores valores de densidade geométrica, menor perda de massa e, consequentemente, maiores valores de resistência à compressão e dureza. Para pequenas deformações, as amostras reforçadas com 5%p, 10%p e 15%p de resíduos de minério de manganês nos compósitos

**RESUMO:** A utilização de resíduos de minério para obtenção de produtos manufaturados tem sido objeto de muitos estudos para aplicação desses materiais. Neste trabalho,

exibiram maior resistência à compressão do que o alumínio. Já para deformações superiores a 30%, o encruamento do alumínio foi superior aos reforços fornecidos pelos resíduos. Compósitos reforçados com 5%p de resíduos exibiram maior resistência à compressão. Compósitos reforçados com 10%p resíduos exibiram o maior valor de dureza. Em geral, todos os compósitos apresentaram maiores valores de dureza quando comparados às amostras de alumínio.

**PALAVRAS-CHAVE:** compósitos de matriz metálica de alumínio, sinterização, aproveitamento de resíduos de minérios.

## SINTERING UNDER AIR ATMOSPHERE OF ALUMINUM MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH 5%WT, 10%WT AND 15%WT OF MANGANESE ORE TAILINGS

**ABSTRACT:** The use of ore tailings to obtain manufactured products has been the subject of many studies to application of these materials. In this work, composites were obtained with aluminum and manganese ore tailings by the sintering process. The composites were obtained with 5%wt, 10%wt and 15%wt of ore tailings with  $D90=44.14\mu m$  and aluminum powder with  $D90=73.43\mu m$ . The mixtures were homogenized in an agate mortar for 3600s. The green samples were obtained with compaction pressure of 140MPa and sintered at 600°C and 610°C during 120min and 180min. The characterizations were carried out by weight loss, geometric density, MO and MEV/EDS, Vickers microhardness and compression tests. The microstructures of the samples showed porosity and phases containing several chemical elements, such as: Al, Mn, Mg, Si, Zr, Ca, C, etc. All sintered composites showed lower weight loss compared to aluminum samples and lower values of geometric density than the green samples. The best condition work was 610°C during 120min, as these samples showed higher values of geometric density, lower weight loss and, consequently, higher values of compressive strength and hardness. For small deformations, reinforced samples with 5%wt, 10%wt and 15%wt of manganese ore tailings in the composites exhibited greater compressive strength than the aluminum. While for deformations greater than 30%, the work hardening of aluminum was higher than the reinforcements gave by the tailings. Composites reinforced with 5%wt exhibited greater compressive strength. Composites reinforced with 10%wt exhibited the highest hardness value. In general, all composites showed higher hardness values when compared to aluminum samples.

**KEYWORDS:** aluminum metal matrix composites, sintering, reuse of ore tailings

### 1. INTRODUÇÃO

Os processos de aglomeração surgiram com o objetivo de aproveitar a grande quantidade de finos que ficavam acumulados durante a produção de minérios

granulados ou para aproveitamento de minérios pobres que necessitavam de concentração prévia. Nesta linha, apresenta-se o processo de sinterização, por isso a sua aplicação para materiais cerâmicos e minerais [1-6].

Os metais são materiais interessantes para a fabricação de compósitos, principalmente, quando o reforço é particulado. As matrizes metálicas possuem características atrativas de resistência à corrosão, alta resistência mecânica e tenacidade à fratura. Destacam-se o alumínio, o magnésio e o titânio por ainda possuírem baixa massa específica e o cobre pela alta condutividade térmica. Dependendo do particulado, os compósitos obtidos podem apresentar maior temperatura de uso em relação ao material da matriz, melhor estabilidade térmica e melhor resistência ao desgaste. Em particular, os compósitos com matriz de alumínio têm grande aplicação nas indústrias automobilísticas, aeroespaciais e navais devido à leveza deste elemento químico. Para aumentar a sua resistência ao desgaste, diversos tipos de reforços têm sido usados [1-11].

Sabe-se que existem inúmeros fatores na formulação de compósitos que podem influenciar nas suas propriedades, como as proporções dos constituintes e as condições de trabalho. Estudos preliminares de resíduos de minério de manganês mostraram que este material tem grande capacidade de aderência em outros materiais, fusão parcial acima de 1150°C, além de elevada resistência mecânica quando obtidos na forma de peças sinterizadas [12-16]. Neste trabalho, pretendeu-se utilizar resíduos de minério de manganês na obtenção de compósitos com matriz de alumínio e verificar as mudanças de propriedades em relação ao alumínio.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Pós de alumínio puro fornecido pela empresa ALCOA de Poços de Caldas-MG e finos de resíduos de minério de manganês sílico carbonatado proveniente de Moro da Mina de Conselheiro Lafaiete-MG foram utilizados para obtenção dos compósitos. A pureza do pó de alumínio era de 99,7% e  $D90=73,43\mu\text{m}$ . Os resíduos de finos de minério de manganês, in natura, foram utilizados com granulometria menor que  $37\mu\text{m}$ .

### 2.1 Preparação do minério

O minério de manganês foi moído a seco em um moinho de bolas para uma granulometria abaixo de 0,044mm (325#) durante aproximadamente 12h. Assim, uma amostra desse minério foi obtida com uma massa de 4,5kg.

## **2.2 Homogeneização dos pós**

Para homogeneização dos pós foi utilizado um gral de ágata. Foram obtidas misturas contendo alumínio e adições de 5%, 10% e 15% de resíduo de minério de manganês. Uma massa de 20g de mistura era homogeneizada durante 1h por vez. Para mensurar as massas dos pós foi utilizada uma balança da marca Sartorius, modelo: MSU324P, com precisão de quatro casas decimais.

## **2.3 Compactação**

Para o processo de compactação foi utilizada uma prensa da marca Nowak com capacidade de 15tf e uma matriz de compactação de 15mm de diâmetro interno confeccionada em aço SAE1045. No processo de compactação, a matriz era lubrificada com carvão ativado. Pastilhas à verde foram obtidas com uma carga de 2,5tf por 1min, o que resultou numa pressão de compactação em torno de 140MPa. Desse modo, foram obtidas vinte amostras para cada proporção mássica de 5%, 10% e 15% de reforço de minério de manganês em matriz de alumínio. Para comparação dos resultados dos ensaios foram confeccionadas dezesseis amostras de alumínio puro.

## **2.4 Sinterização**

As sinterizações ocorreram em um forno mufla da marca FORTELAB, modelo ML 1300/20. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5°C/min e as amostras foram retiradas do forno quando a temperatura era menor que 100°C. As sinterizações foram realizadas nas temperaturas de 600°C e 610°C nos intervalos de tempo de 120min e 180min.

## **2.5 Densidade geométrica**

As medições das dimensões das amostras à verde e sinterizadas para determinação dos valores de densidade geométrica foram realizadas utilizando um paquímetro digital da marca Mitutoyo, com precisão de duas casas decimais. As dimensões das amostras foram tomadas como resultado da média de três valores de medição. A massa de cada amostra foi mensurada em uma balança com precisão de quatro casas decimais da marca Sartorius. A relação entre massa e volume de cada amostra possibilitou o cálculo de densidade geométrica.

## **2.6 Preparação metalográfica de amostras**

Uma amostra de cada condição de trabalho, incluindo alumínio puro, foi embutida a frio sob vácuo utilizando uma resina acrílica de cura longa da marca Epoxiglass.

Os lixamentos e polimentos das amostras foram realizados em uma lixadeira/politriz da marca Arotec, modelo Aropol 2V. Para o lixamento foram utilizadas lixas

de carbeto de silício de nos: 320, 400, 600, 800, 1000 e 1200. Os polimentos foram realizados utilizando alumina com granulometrias de 1 $\mu$ m, 0,3 $\mu$ m e 0,05 $\mu$ m.

## 2.7 Análise microestrutural

As microestruturas das amostras foram observadas por microscopia óptica utilizando um microscópio da marca Olympus, modelo BX51M. Para análises das microestruturas e mapeamento dos elementos químicos presentes foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca Shinadzu com acoplamento de um espectrômetro EDS da marca Oxford, modelo X-Max 20. Para tanto, as amostras foram metalizadas com ouro.

## 2.8 *Ensaios de compressão*

Na Figura 3 estão apresentadas as microestruturas das amostras obtidas em microscópio óptico para cada condição de trabalho estudada. Elas são típicas de pelotas queimadas, com muita porosidade. Nestas micrografias estão indicadas por números algumas fases das amostras que se apresentaram acinzentadas, claras e brilhantes. As regiões mais escuras são poros e algumas regiões cinza de preenchimento correspondem à resina que se adentrou nas amostras.

## 2.9 *Ensaios de microdureza Vickers*

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados em uma amostra para cada condição de trabalho utilizando um microdurômetro da marca ENCOTEST, modelo DURASCAN 10. A carga utilizada nos ensaios foi de 50g e o intervalo de tempo de sua aplicação foi de 15s. Os valores finais de microdureza Vickers foram determinados pela média de seis medições de cada amostra.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 *Caracterização dos pós*

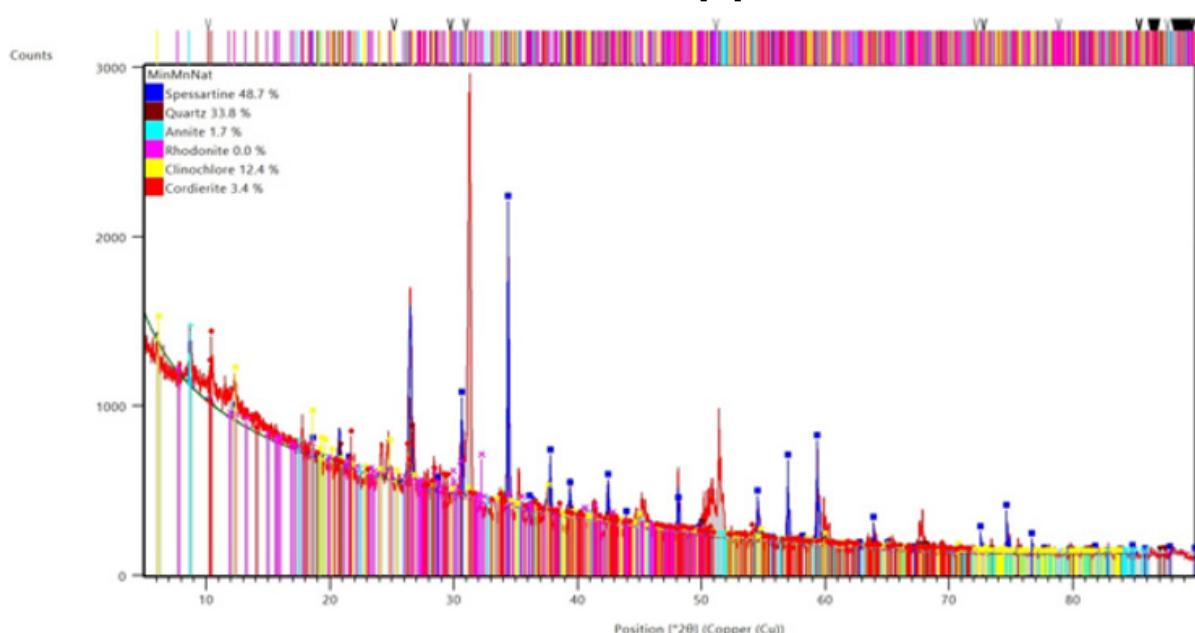
Linhares [13] e Pereira [14] caracterizaram o resíduo de minério de manganês utilizado neste trabalho. Segundo a Tabela 1, a composição mineralógica é majoritariamente composta por silicatos. O principal mineral desse grupo é a espessartita que contribui com 20%. Outros grupos minerais também foram detectados, dentre eles, os carbonatos, representados pela rodocrosita, e os hidratados, como os micáceos e a monazita.

Tabela 1: Composição mineralógica do minério. Referência: Linhares [13].

Mineral	Fórmula química	% em peso
Espessartita (Mn-33,3%)	Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20
Tefroita (Mn-54,5%)	Mn <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )	15
Carbonatos: dolomita, magnesita, huntita, e rodocrosita (Mn-47,8%)	(Ca, Mg)CO <sub>3</sub> ; MgCO <sub>3</sub> ; CaMg <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> e MnCO <sub>3</sub>	29
Rodonita (Mn-41,9%)	(Mn, Fe, Mg, Ca) <sub>5</sub> (SiO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	5
Micáceos: muscovita, biotita/flogopita	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al) O <sub>10</sub> (OH, F) <sub>2</sub> ; K(Mg, Fe) <sub>3</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH, F) <sub>2</sub> ]	6
<b>Quartzo</b>	SiO <sub>2</sub>	4
K-Feldspato	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	5
Opacos e outros: Magnetita, rutilo, ilmenita, Pírita/pirrotita, esfalerita, pentlandita, monazita e zircão	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; TiO <sub>2</sub> ; FeTiO <sub>3</sub> ; FeS <sub>2</sub> ; (Zn, Fe) S; (Fe, Ni) S <sub>8</sub> ; (Ce, La) PO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) e ZrSiO <sub>4</sub>	16

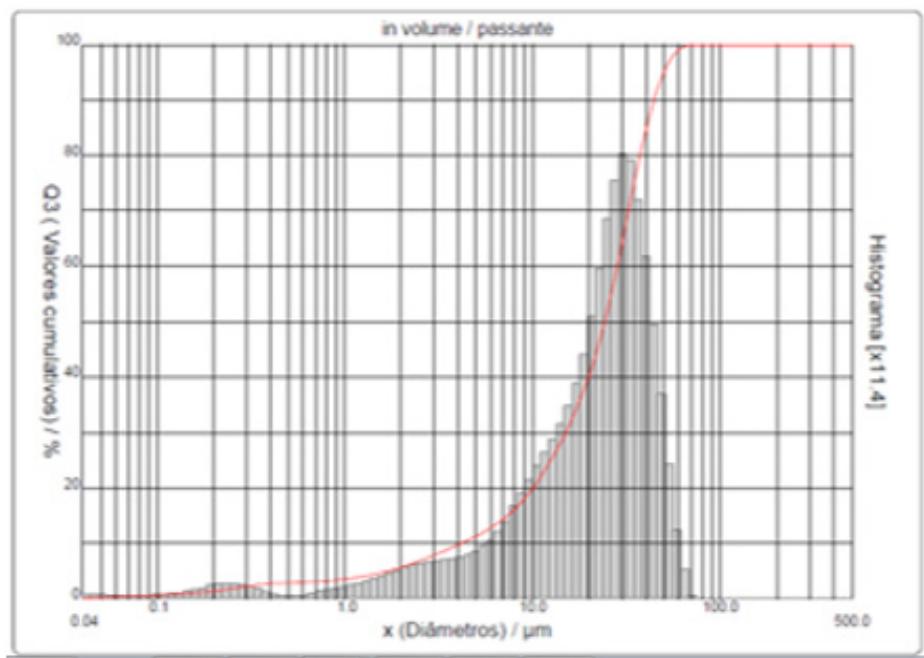
Para enfatizar, em relação ao resíduo de minério de manganês utilizado, o seu difratograma apresentou vários picos [15]. Devido ao fato de esse resíduo ser sílico-carbonatado foi observada a presença de fases contendo silício, manganês ou magnésio, como está demonstrado na Figura 1.

Figura 1: Difratograma do resíduo de minério de manganês.  
Referência: Souza [15].



A distribuição granulométrica do resíduo de minério de manganês está apresentada na Figura 2, conforme Souza [15]. Este pó apresentou  $D_{90}=44,14\mu\text{m}$ .

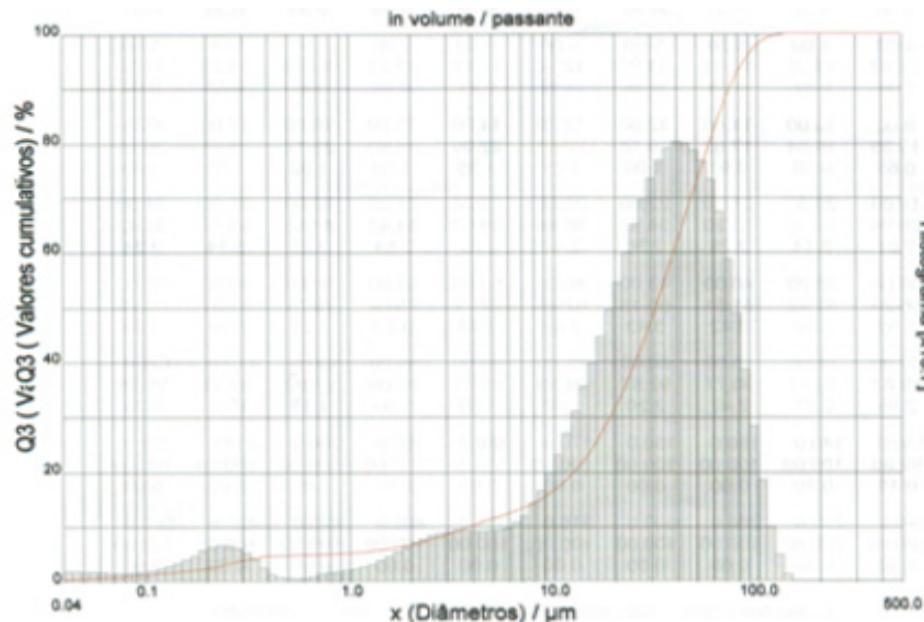
Figura 2: Distribuição granulométrica do resíduo de minério de manganês.  
Referência: Souza [15].



A composição química do pó de alumínio, utilizado como fase matriz dos compósitos, fornecido pela ALCOA é: Al-99,70%, Fe-0,21%, Si-0,05% e outros metais-0,02%.

Segundo Barros [11], a distribuição granulométrica do pó de alumínio é aquela apresentada na Figura 3 com  $D_{90}=73,43\mu\text{m}$ .

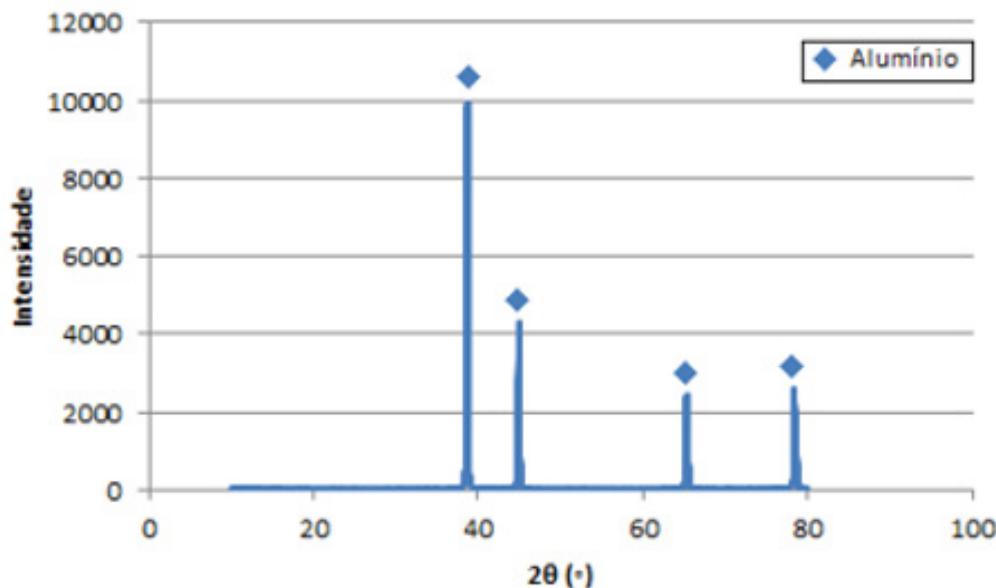
Figura 3: Distribuição granulométrica do pó de alumínio.  
Referência: Barros [11].



A diferença entre os tamanhos das partículas de alumínio e do resíduo de minério de manganês certamente influenciou nas propriedades dos compósitos obtidos. Trata-se de um compósito reforçado com partículas grandes, uma vez que as partículas do resíduo de minério de manganês,  $D_{90}=44,14\mu\text{m}$ , têm metade do tamanho das partículas do alumínio,  $D_{90}=73,43\mu\text{m}$  [3].

Na Figura 4 está apresentado o difratograma de raios X do pó de alumínio. Todos os picos foram identificados como sendo provenientes de alumínio e, por isso, o pó foi classificado como de pureza satisfatória.

Figura 4: Difratograma do pó de alumínio. Referência: Barros [11].



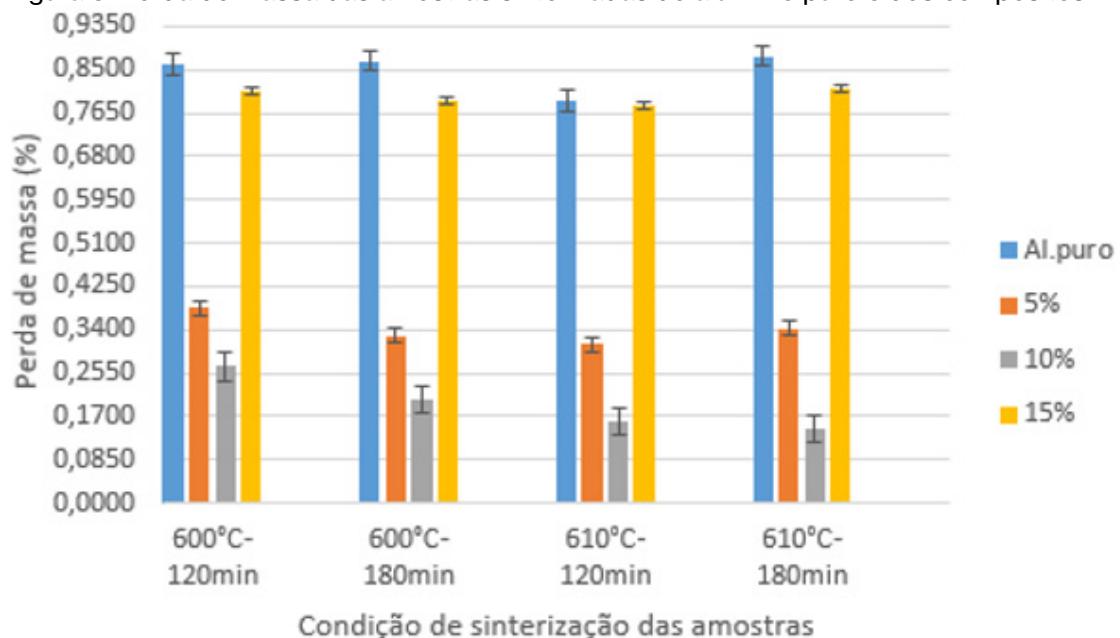
Deste modo, constatou-se que o pó de alumínio possui um bom grau de pureza, enquanto o pó do resíduo de minério de manganês tem uma composição química e mineralógica complexa. Destaca-se a fase carbonatada que durante o aquecimento no processo de sinterização certamente evaporou e foi um dos fatores da presença de poros nos compósitos obtidos [14 e 15].

### 3.2 Perda de massa

Os valores de perdas de massa das amostras sinterizadas para todas as condições de trabalho estão apresentados na Figura 5. Nota- se que as amostras de alumínio puro e aquelas reforçadas com 15% de resíduos exibiram a maior perda de massa. Além disso, com o aumento da temperatura de sinterização para 610°C durante o intervalo de tempo de 120min, houve um decréscimo da perda de massa, sendo esta a condição de trabalho para menor perda de massa. Entretanto, para a temperatura de sinterização de 610°C durante o intervalo de tempo de 180min, os valores de perda de massa aumentaram em relação ao intervalo de tempo de 120min. Conforme trabalho de Barros [11] e outros

autores, a menor perda de massa se deu para a proporção em massa de 10% de resíduo de minério de manganês.

Figura 5: Perda de massa das amostras sinterizadas de alumínio puro e dos compósitos.

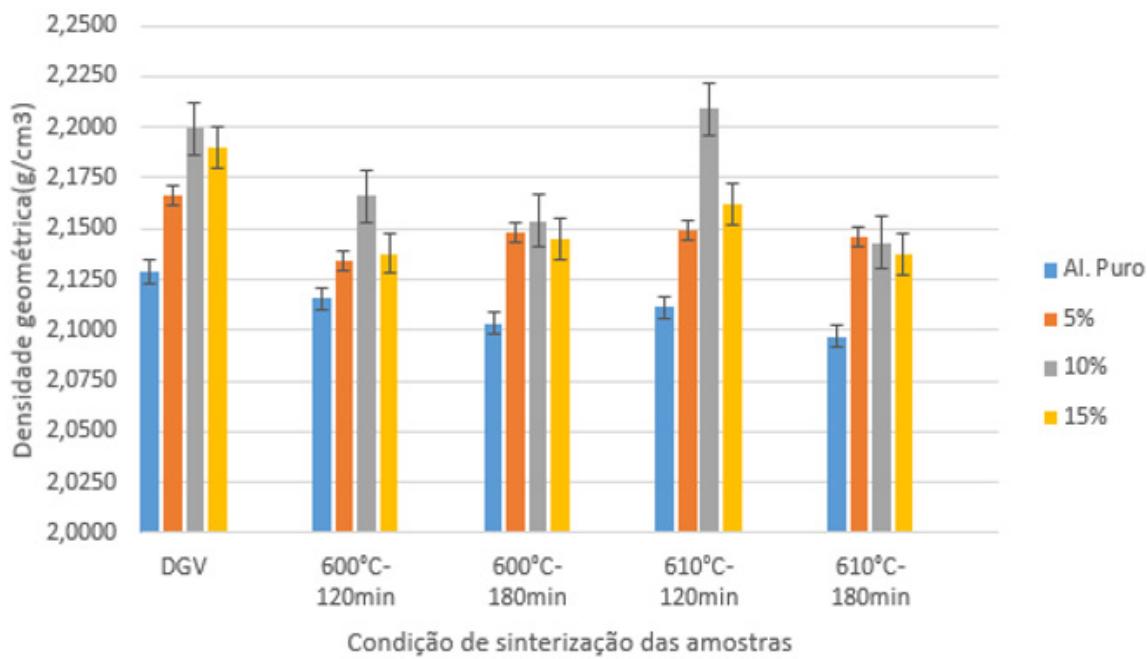


### 3.3 Densidade geométrica

Na Figura 6 estão apresentados os valores de densidade geométrica das amostras à verde e sinterizadas. Constatou-se que os compósitos reforçados com 5% de resíduos e as amostras de alumínio puro apresentaram um aumento de massa após o processo de sinterização. No entanto, o aumento de volume após a sinterização ocorreu de forma mais expressiva, fator este que favoreceu a redução dos valores de densidade geométrica das amostras. Para os compósitos reforçados com 10% e 15% de resíduos, houve a redução de massa das amostras após o processo de sinterização e a variação de volume não foi expressiva. Mas da mesma forma, também constatou-se uma diminuição dos valores de densidade geométrica das amostras.

Sendo assim, tanto as amostras de alumínio puro, quanto os compósitos apresentaram um decréscimo em seus valores de densidade geométrica. Fato este ligado à evaporação de produtos voláteis e oxidação da matriz de alumínio ocasionando aumento de volume, conforme Barros [11].

Figura 6 – Densidade geométrica versus condição de sinterização das amostras de alumínio puro e dos compósitos.



### 3.4 Análise microestrutural

Nas Figuras 7 a 10 estão apresentadas as microestruturas obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as diferentes condições de sinterização. As amostras apresentaram boa homogeneidade das partículas de reforço pela extensão da matriz de alumínio. No entanto, observam-se descontinuidades em algumas regiões da amostra, conforme trabalho de Barros [11].

Figura 7: Microestrutura das amostras sinterizadas a 600°C durante 120min – a) Al Puro; b) Al-5% de reforço; c) Al-10% de reforço; d) Al-15% de reforço. Microscopia eletrônica de varredura. Imagem de elétrons secundários.

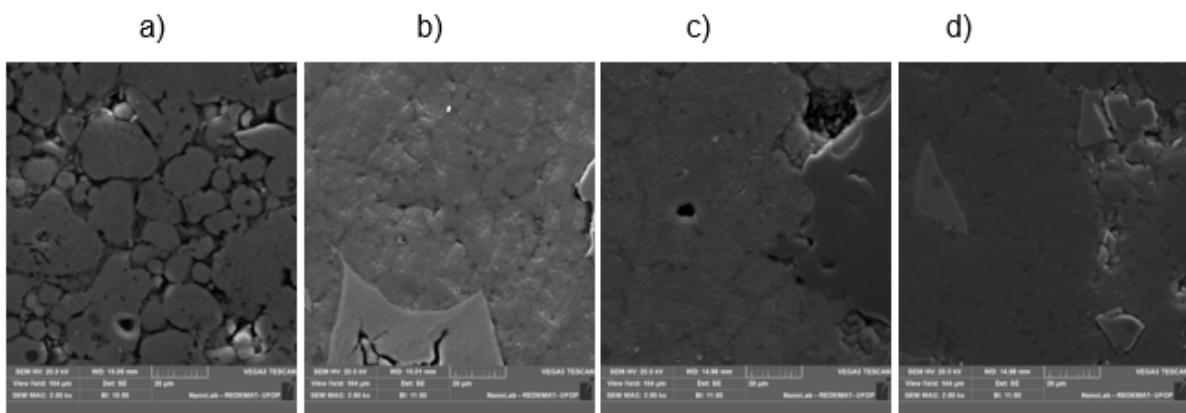


Figura 8: Microestrutura das amostras sinterizadas a 600°C durante 180min – a) Al Puro; b) Al-5% de reforço; c) Al-10% de reforço; d) Al-15% de reforço. Microscopia eletrônica de varredura. Imagem de elétrons secundários.

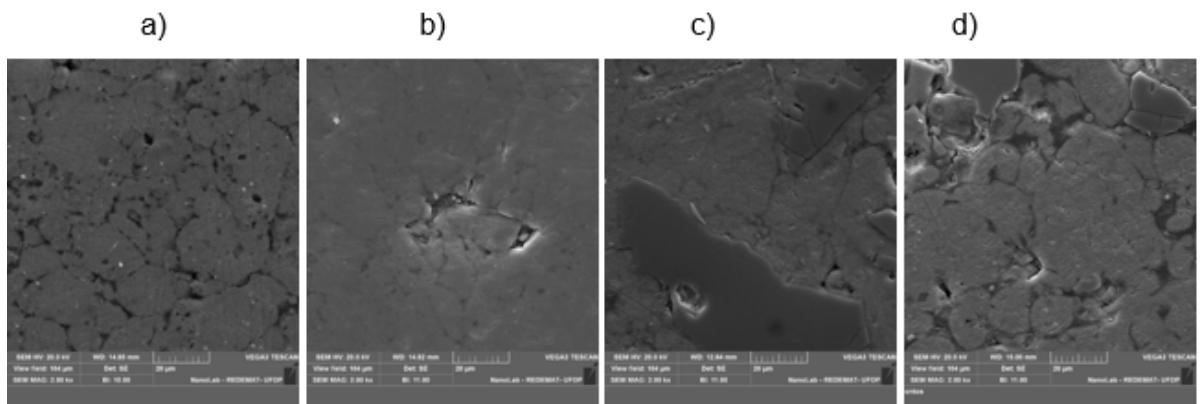


Figura 9: Microestrutura das amostras sinterizadas a 610°C durante 120min – a) Al Puro; b) Al-5% de reforço; c) Al-10% de reforço; d) Al-15% de reforço. Microscopia eletrônica de varredura. Imagem de elétrons secundários.

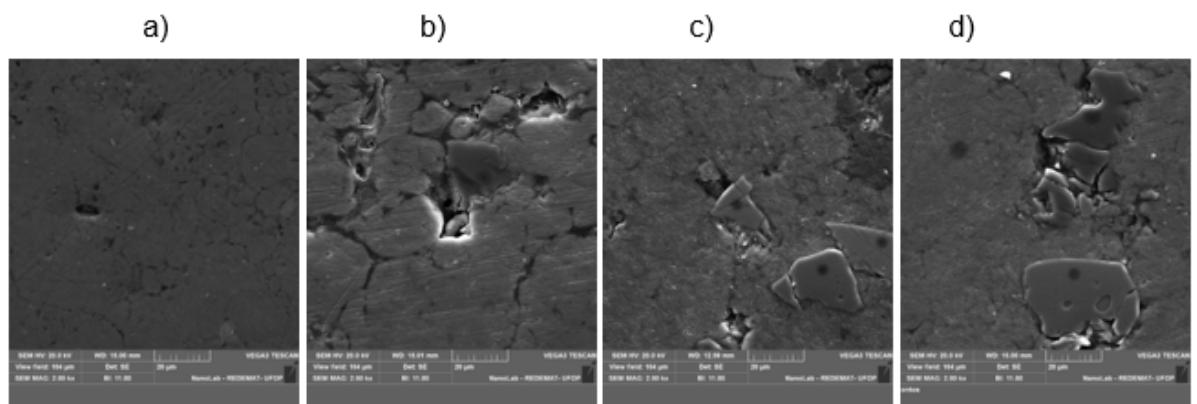
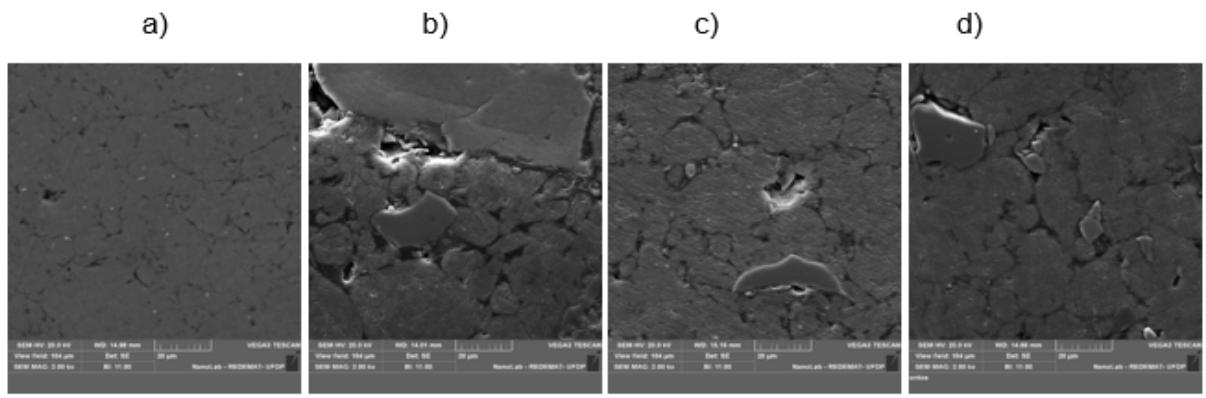


Figura 10: Microestrutura das amostras sinterizadas a 610°C durante 180min – a) Al Puro; b) Al-5% de reforço; c) Al-10% de reforço; d) Al-15% de reforço. Microscopia eletrônica de varredura. Imagem de elétrons secundários.



Nas Figuras 11 a 14 estão apresentadas as regiões das microestruturas das amostras em que foram realizadas análises químicas pontuais EDS. Foram detectados alumínio, manganês, quantidades consideráveis de oxigênio e silício, além de outros elementos químicos.

Figura 11: Microestruturas das amostras sinterizadas a 600°C durante 120min – a) Al-5% de reforço. Ponto 1: fase rica em alumínio; Ponto 2: fase rica em oxigênio, silício e manganês; Ponto 3: fase rica em oxigênio, alumínio, silício e manganês; b) Al-10% de reforço. Ponto 1: fase rica em oxigênio, alumínio e silício; Ponto 4: fase rica em oxigênio, alumínio, silício e manganês; Ponto 7: fase rica em oxigênio, magnésio, silício, manganês e ferro; c) Al-15% de reforço. Ponto 9: fase rica em potássio e ferro.

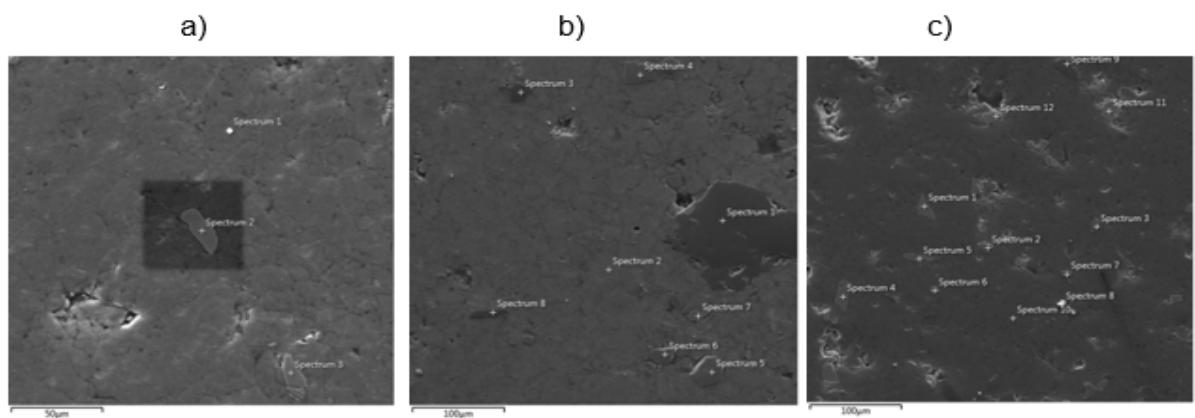


Figura 12: Microestruturas das amostras sinterizadas a 600°C durante 180min – a) Al-5% de reforço. Ponto 6: fase rica em oxigênio, cálcio e manganês; Ponto 10: fase rica em oxigênio, silício, manganês e ferro; b) Al-10% de reforço. Ponto 9: fase rica em oxigênio, alumínio, silício e sódio; Ponto 13: fase rica em oxigênio, magnésio, silício, manganês e ferro; c) Al-15% de reforço. Ponto 14: fase rica em oxigênio, magnésio, silício, manganês e ferro.

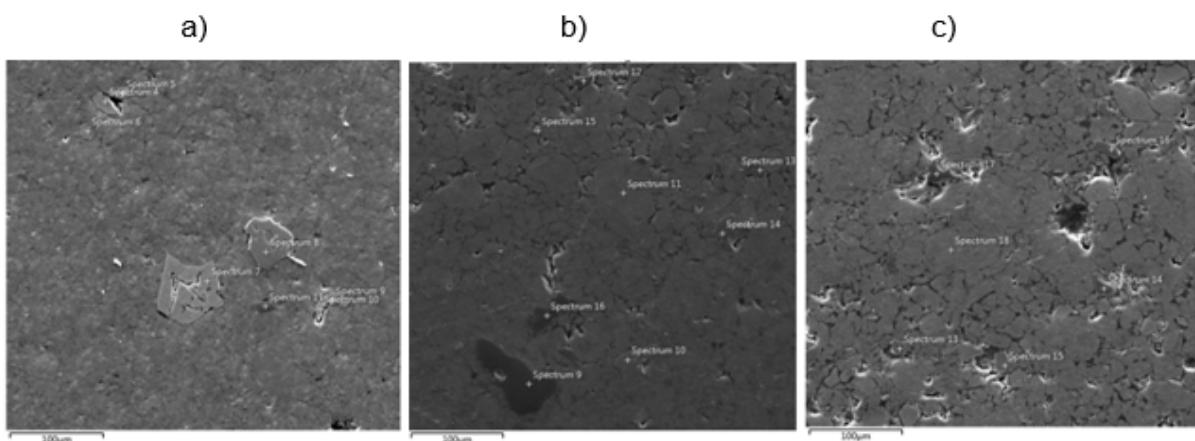


Figura 13: Microestruturas das amostras sinterizadas a 610°C durante 120min – a) Al-5% de reforço. Ponto 12: fase rica em oxigênio, alumínio, silício e sódio; b) Al-10% de reforço. Ponto 22: fase rica em oxigênio, magnésio, cálcio e manganês; Ponto 24: fase rica em oxigênio, alumínio e carbono; c) Al-15% de reforço. Ponto 20: fase rica em oxigênio, titânio, manganês e ferro.

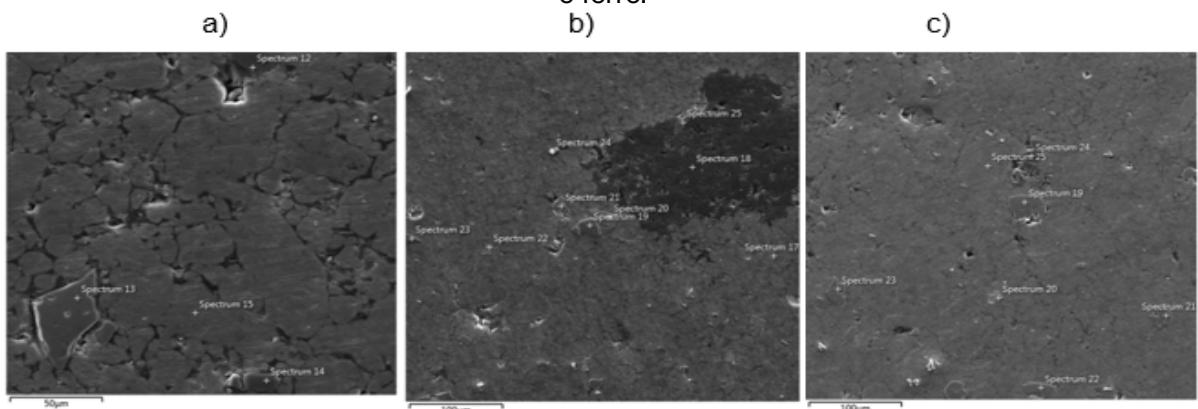
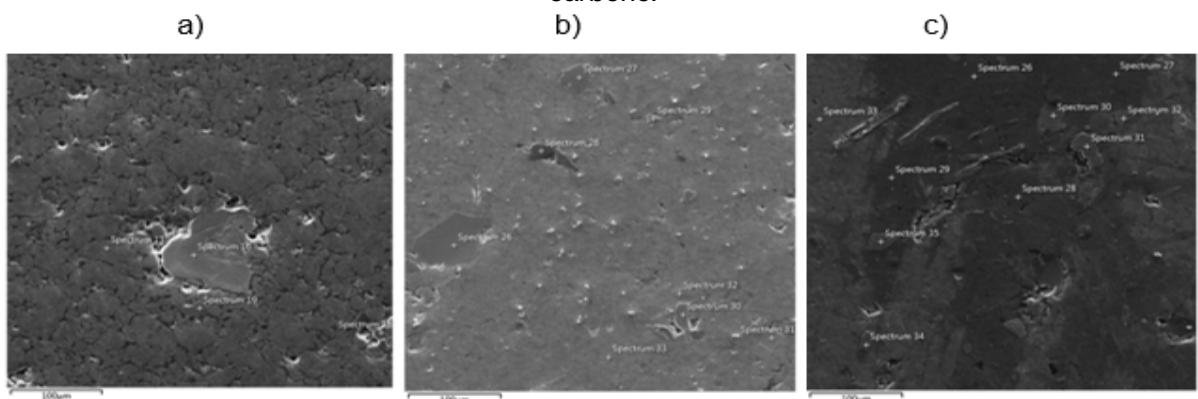


Figura 14: Microestruturas das amostras sinterizadas a 610°C durante 180min – a) Al-5% de reforço. Ponto 17: fase composta por alumínio; b) Al-10% de reforço. Ponto 26: fase rica em oxigênio, cálcio e fósforo; c) Al-15% de reforço. Ponto 27: fase rica em oxigênio, alumínio e carbono.



Os mapas dos elementos químicos presentes nas microestruturas de algumas amostras, obtidos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), estão apresentados nas Figuras 15 a 18. Para uma melhor identificação dos elementos químicos foram selecionadas as seguintes cores: vermelho para o alumínio, laranja para o manganês, amarelo para o ferro, roxo para o silício, azul claro para o oxigênio e verde para o titânio.

Figura 15: Análise química EDS do compósito reforçado com 5% de resíduos de minério de manganês sinterizado a 600°C durante 120min.

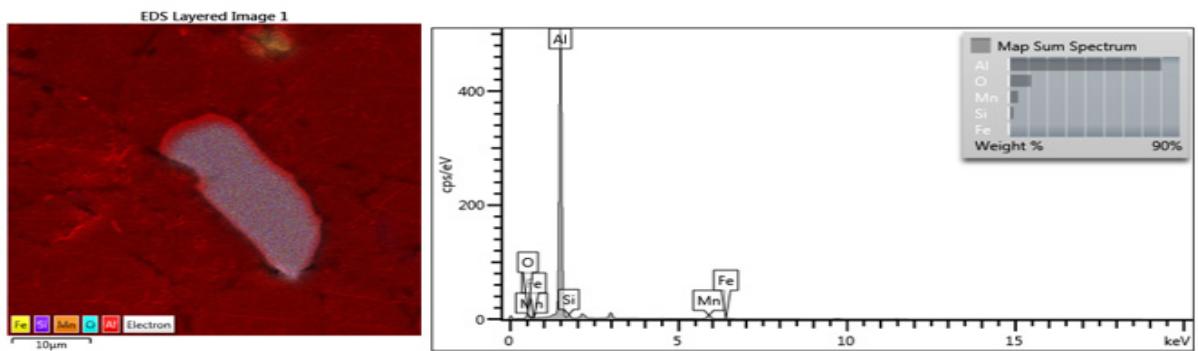


Figura 16: Análise química EDS do compósito reforçado com 5% de resíduos de minério de manganês sinterizado a 600°C durante 180min.

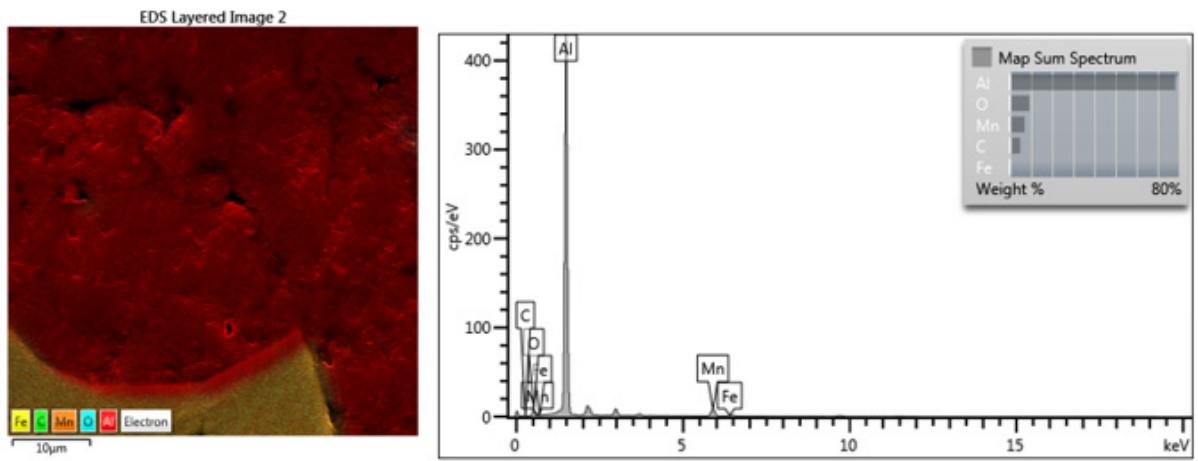


Figura 17: Análise química EDS do compósito reforçado com 5% de resíduos de minério de manganês sinterizado a 610°C durante 120min.

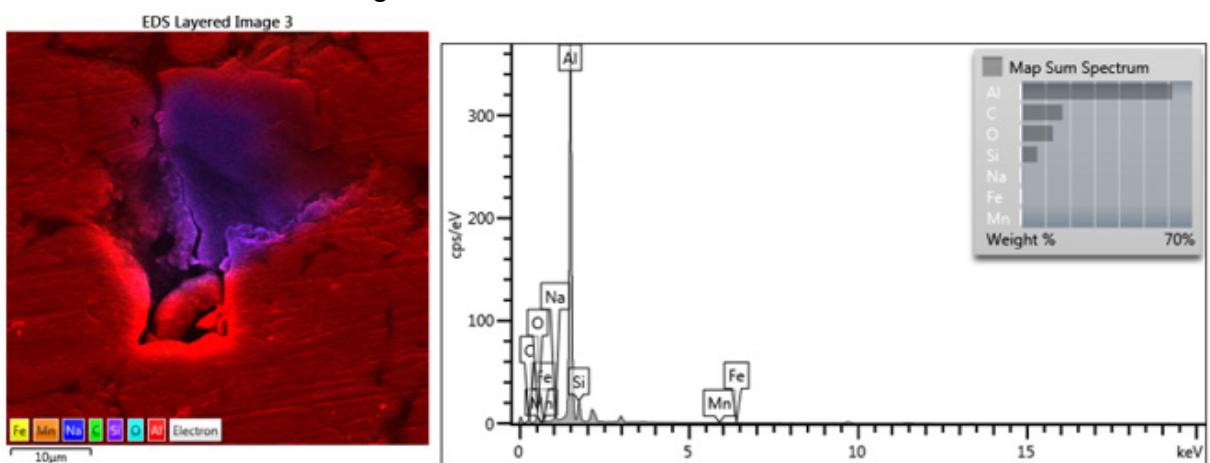
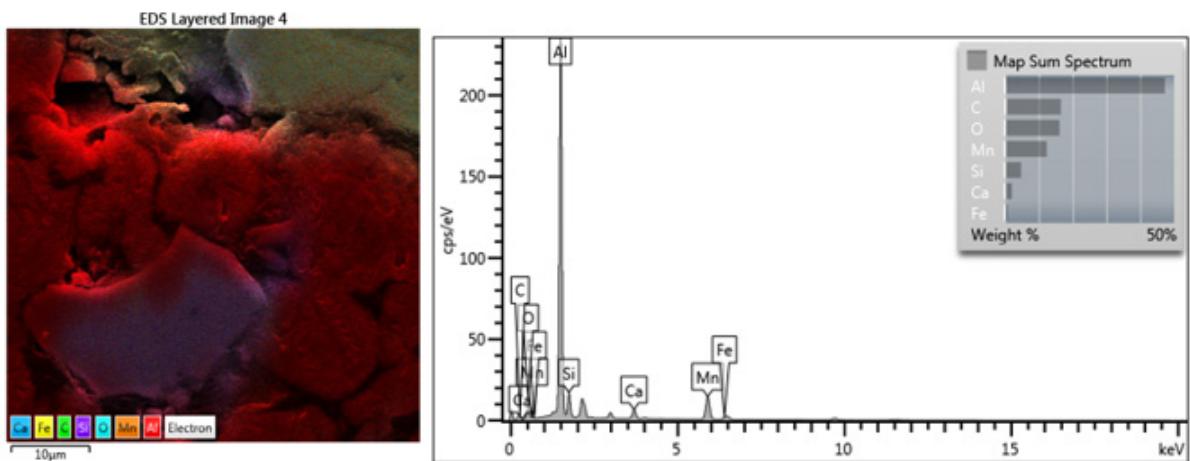


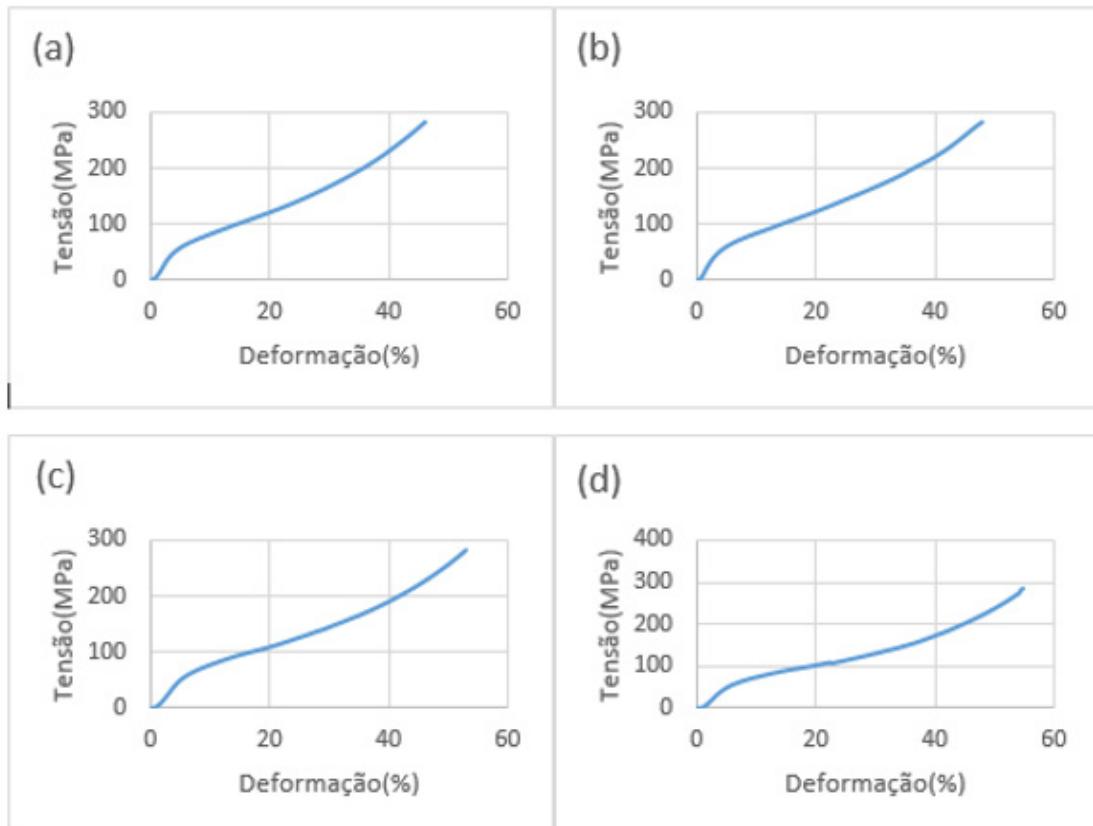
Figura 18: Análise química EDS do compósito reforçado com 5% de resíduos de minério de manganês sinterizado a 610°C durante 180min.



### 3.5 Ensaios de compressão

As curvas tensão versus deformação dos ensaios de compressão para o alumínio puro e para todos os compósitos estudados apresentaram características de materiais dúcteis devido a presença do alumínio como matriz dos compósitos. Como exemplo, na Figura 19 estão apresentadas essas curvas para o alumínio puro e para as amostras que apresentaram maior resistência a compressão, os compósitos sinterizados a 610°C durante 120min.

Figura 19: Aspecto das curvas tensão versus deformação convencional para os compósitos sinterizados a 610°C durante 120min – a) Al Puro; b) Al-5% de reforço; c) Al-10% de reforço; d) Al-15% de reforço.

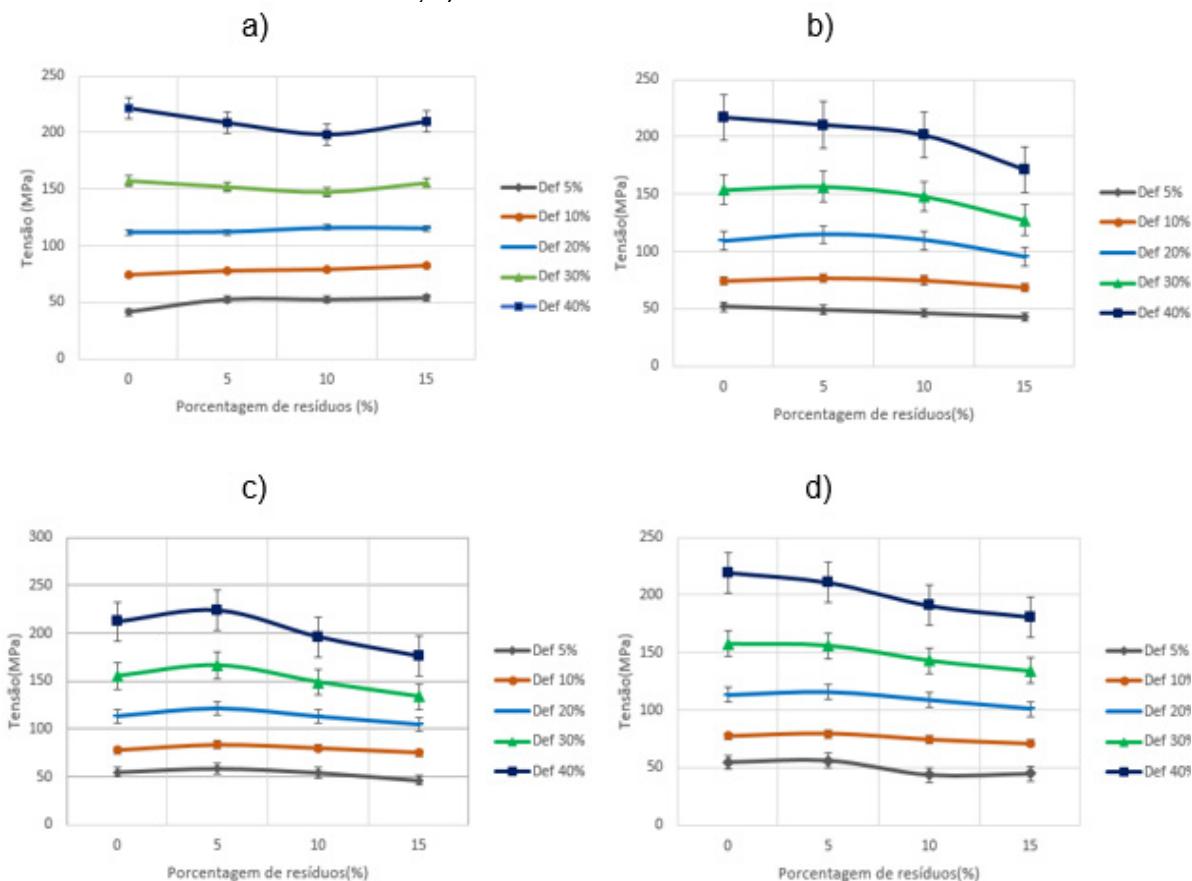


Na Figura 20 estão apresentadas as curvas tensão versus porcentagem de reforço para as diferentes condições de sinterização. As alterações no intervalo de tempo de sinterização e na temperatura de sinterização fizeram com que as amostras reforçadas com 5% de resíduos de minério de manganês apresentassem maiores valores de tensão em relação aos outros compósitos. Para o menor intervalo de tempo, o agente de reforço foi mais efetivo em termos de aumento de resistência mecânica. No entanto, para o menor intervalo de tempo, quando se aumentou a temperatura, o compósito com 5% de reforço apresentou maior resistência.

Em termos da adição do agente de reforço, pensa-se que em maiores temperaturas e intervalo de tempo, as fases voláteis presentes no resíduo utilizado neste trabalho e a oxidação das partículas de alumínio em presença de oxigênio na atmosfera natural da sinterização realizada em forno mufla propiciaram a diminuição da resistência mecânica dos compósitos.

Em linhas gerais, pode-se dizer que para as maiores deformações, 30% e 40%, o encruamento do alumínio se tornou um agente com mais poder de conferir resistência à compressão aos compósitos do que a adição das partículas de reforço.

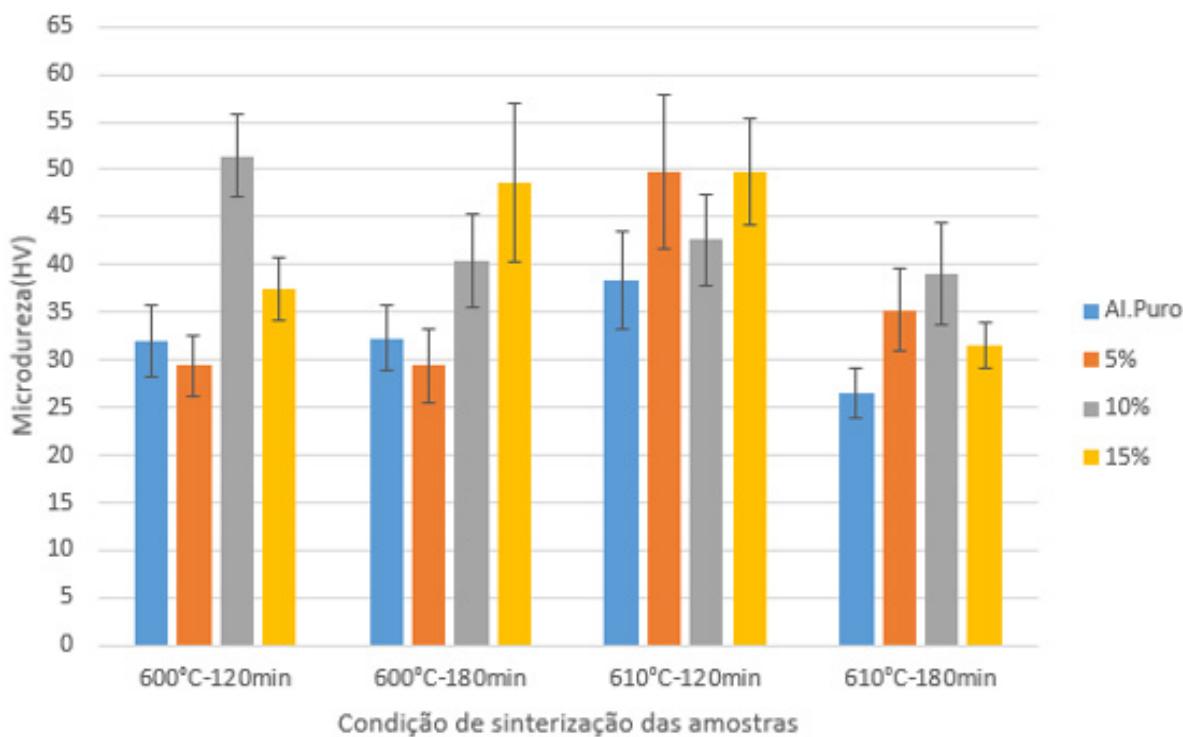
Figura 20: Curvas tensão versus porcentagem de resíduos de minério de manganês provenientes dos ensaios de compressão – a) Amostras sinterizadas a 600°C durante 120min; b) Amostras sinterizadas a 600°C durante 180min; c) Amostras sinterizadas a 610°C durante 120min; d) Amostras sinterizadas a 610°C durante 180min.



### 3.6 Ensaio de microdureza

Na Figura 21 estão apresentados os valores de microdureza Vickers de todas as amostras sinterizadas. Para as sinterizações realizadas na temperatura de 600°C durante 120min e 180min, apenas as amostras reforçadas com 5% de resíduos de minério de manganês apresentaram menor valor de dureza em relação às amostras de alumínio puro. Já para as sinterizações realizadas a 610°C durante 120min e 180min, todas as amostras reforçadas com resíduos de minério de manganês, independente da proporção mássica de reforço, exibiram valores de dureza superiores às amostras de alumínio puro. Em termos gerais, a sinterização realizada na temperatura de 610°C durante 120min, possibilitou um aumento considerável nos valores de dureza para os compósitos em relação às outras condições de sinterização.

Figura 21: Valores de microdureza Vickers versus condição de sinterização das amostras de alumínio puro e dos compósitos.



Apesar de terem sido feitas seis medições de dureza em cada amostra, os desvios padrões foram relativamente elevados. Este fato pode ser explicado pela presença de porosidade e má fixação da matriz com os resíduos em determinadas regiões das amostras ensaiadas. No entanto, os resultados desses ensaios foram coerentes com os valores de perda de massa e densidade geométrica. Os ensaios de microdureza são mais precisos que os ensaios de compressão devido à necessidade de paralelismo perfeito das bases das amostras nos ensaios de compressão.

## **4. CONCLUSÕES**

Para as condições de trabalho realizadas, conclui-se que:  
Foram evidenciadas as presenças de porosidade e de fases contendo vários elementos químicos, tais como: Al, Mn, Mg, Si, Zr, Ca, C, etc.

Todos os compósitos sinterizados apresentaram menores valores de perda de massa em relação às amostras de alumínio puro e menores valores de densidade geométrica que as amostras à verde.

A melhor condição de sinterização foi de 610°C durante 120min, pois obtiveram-se maiores valores de densidade geométrica, menores valores de perda de massa e, consequentemente, maiores valores de resistência à compressão e dureza.

Para deformações menores, os reforços de 5%, 10% e 15% de resíduos de minério de manganês nos compósitos exibiram maior resistência à compressão que o alumínio puro. Enquanto que para deformações maiores que 30%, o encruamento do alumínio foi superior ao reforço proporcionado pelos resíduos.

Os compósitos reforçados com 5% de resíduos de minério de manganês exibiram maior resistência à compressão. Os compósitos reforçados com 10% de resíduos de minério de manganês exibiram maior dureza.

Em geral, todos os compósitos apresentaram maiores valores de dureza se comparados às amostras de alumínio puro.

## **AGRADECIMENTOS**

À ALCOA de Poços de Caldas-MG pela doação e análise química do pó de alumínio utilizado neste trabalho. À FAPEMIG e a VALE pelos equipamentos utilizados e a Universidade Federal de Ouro Preto pela bolsa de iniciação científica na modalidade PIP/UFOP-2019-20.

## **REFERÊNCIAS**

- [1] CHAWLA, K. K. Composite Materials: Science and Engineering. New York, USA:
- [2] CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- [3] KINGERY, W. D; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Introduction to Ceramics. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York. London. Sydney: 1976. 1032p.
- [4] WRIGHT, W.J.; ASKELAND, D.R. Ciência e Engenharia dos Materiais. 3. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.
- [5] ASHBY, F.M.; JONES, D.R.H. Engineering Materials 2: An Introduction to Microstructures, Processing and Design. England: Pergamon, 1986.

- [6] ASM Metals Handbook. Composites. Volume 21, 2001. Springer-Verlag, 1987.
- [7] PARDINI, L.C.; NETO, F.L. Compósitos Estruturais. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.
- [8] LUAN, B.; QIU, R.; LI, C.; YANG, X.; LI, Z.; ZHANG, D.; LIU, Q. Hot deformation and processing maps of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al composites fabricated by flake powder metallurgy. Elsevier Journals, 2015.
- [9] RAHIMIAN, M.; PARVIN N.; EHSANIA N. Investigation of particle size and amount of alumina on microstructure and mechanical properties of Al matrix composite made by powder metallurgy. Elsevier Journals, 2010.
- [10] SILVA, N. G. Desenvolvimento do Compósito Al-5,0Si-1,0Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Caracterização Microestrutural e Trabalhabilidade. 64 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2005.
- [11] BARROS, T. N. Caracterização de compósitos de Al-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al-10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al-15%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos por sinterização. 2016. Curso (Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Ouro Preto.
- [12] LIMA, M. M. F., ANDRADE, E. M., LIMA, R. M. F., GONÇALVES, D. H., LIMA, G. F. Characterization and sintering of low-manganese ore fines, 2010. Local: Centro de Artes e Convenções de Ouro Preto; Cidade: Ouro Preto – MG – Brasil. In: IX Brazilian MRS Meeting; Inst. promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de pesquisa em Materiais: <http://sbpmat2010.org.br>.
- [13] LINHARES, É. P, LIMA, M. M. F., LIMA, R. M. F. Making Sinter from Low-Grade Manganese Ore, 2012. In: 20 ° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT 2012). 04 a 08 novembro de 2012. Joinville - Santa Catarina-Brasil. Inst.promotora/financiadora: <http://www.metallum.com.br/20cbecimat/>.
- [14] PEREIRA, M.J.; LIMA, M.M.F.; LIMA, R.M.F. Calcination and characterization studies of a Brazilian manganese ore tailing. International Journal of Mineral Processing (Print). , v.131, p.26 - 30, 2014.
- [15] SOUZA, L. G. P. Aplicação de resíduos de minério de manganês na forma de uma peça obtida pela metalurgia do pó. Monografia de Graduação. 2015. Curso (Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Ouro Preto.
- [16] LIMA, M.M.F.; VALDUGA, F.; LIMA, R.M.F. Sintering of manganese ore tailings under an argon atmosphere. MATERIALS SCIENCE FORUM (ONLINE). , v.869, p.1013 - 1017, 2016.

## **SOBRE O ORGANIZADOR**

**SERGIO BITENCOURT ARAÚJO BARROS** - Doutor em Química pela Universidade Estadual de Campinas. Mestre e Licenciado em Química pela Universidade Federal do Piauí. Foi professor do quadro efetivo do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, no período de 2009 a 2011, onde atuou no ensino técnico e superior. Atualmente é professor Adjunto da Universidade Federal do Piauí, Campus Senador Helvídio Nunes de Barros. Possui experiência em ensino e pesquisa na área de Química e Ciências, com ênfase em Físico Química Inorgânica, atuando principalmente nos seguintes temas: Ensino de Química e Ciências, Síntese de polímeros e preparação de nanofilmes, Polímeros naturais, Síntese de nanopartículas e metaloftalocianinas, Método Sol-Gel para elaboração/preparação de materiais carbono cerâmicos e compósitos cerâmicos microporosos, Síntese e Caracterização de novos materiais e Desenvolvimento de sensores eletroquímicos.  
<http://lattes.cnpq.br/4639320486261004>

## ÍNDICE REMISSIVO

### A

- Aço carbono 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 10
- Análise Fractográfica 54
- Aproveitamento de resíduos de minérios 84, 85, 99
- Azul de metileno 13, 14, 17, 19, 27

### B

- Barreira de Schottky 24
- Biodegradação 31, 32, 33, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 47

### C

- Caracterização 1, 6, 37, 43, 53, 59, 75, 80, 83, 85, 88, 89
- Caracterização mecânica 49, 53, 54
- Caracterização térmica 54, 59
- Casca da mamona 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10
- Casca do cacau 4, 5, 6, 7, 8, 10
- Cerâmicas 76, 77, 79, 80, 81, 82
- Compósitos de matriz metálica de alumínio 99
- Curvas de polarização 4, 9

### D

- Degradação enzimática 34, 36, 39, 40

### E

- Elétron-buraco 25
- Eletrônica orgânica 62, 63, 65

### F

- Filme fino 66, 67, 71

### G

- Gestão de resíduos 32

### I

- Impedância 1, 4, 6, 7, 8, 10
- Impressão 3D 50, 61
- Inibidores de corrosão 1, 2, 3, 6, 10

## M

Método dos precursores poliméricos 75, 77, 82  
Modelagem por Fusão e Deposição 49, 50

## O

Odontológico 78

## P

Pelotização 84, 85, 86, 96  
Poli (Ácido Lático) 49, 51, 52, 53, 61  
Polímeros biodegradáveis 37, 43, 45  
Polímeros semicondutores 62, 64  
Poly(2,5-bis(3-tetradecyl-thiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (PBTTT-C14) 62  
Propriedades mecânicas 2, 32, 33, 39, 40, 41, 49, 56, 58, 77, 82

## S

Semicondutor 15, 16, 24, 62, 64, 66, 69, 71, 72  
Sinterização 21, 23, 50, 75, 77, 79, 81, 82, 83, 85, 98, 99, 100, 101, 105, 106, 107, 113, 114, 115, 116

## T

Transistores 62, 65



**EDITORAS  
ARTEMIS**  
**2020**