

2018 M CNEN 03

Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico em Materiais para Energias Renováveis, Proteção ao Meio Ambiente e Ciências da Saúde

Coordenadora: Dr^a. Eliana Navarro dos Santos Muccillo

Recurso Orçamentário:

Verba distribuída ao Centro por critérios meritocráticos para o ano de 2018

Desenvolvimento:

Projeto desenvolvido no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais - CCTM

Vigência:

01/01/2018 a 31/12/2018

Investimento:

R\$ 351.000,00

Equipe Científica:

Dr. Antonio Augusto Couto

Dra. Cecilia Chaves Guedes e Silva

Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

Dra. Sonia Regina Homem de Mello Castanho

Dr. Jesualdo Luiz Rossi

Dra. Isolda Costa

Dr. Luis Antonio Genova

Dra. Marina Fuser Pillis

Dr. Mauricio David M. das Neves

Dr. Nelson Batista de Lima

Dr. Ricardo Mendes Leal Neto

Dr. Rubens Nunes de Faria Junior

Colaboradores e participantes:

Dr. Antonio Carlos da Silva – pesquisador /voluntário

Dra. Chieko Yamagata

Dr. Cláudio José da Rocha

Dr. Cristiano Stefano Mucsi

Dr. Eguiberto Galego

Dr. Felipe Antunes – pós doutorando

Dra. Flávia Rodrigues de Oliveira Silva

Dr. Hidetoshi Takiishi

Dra. Ivana Conte Cosentino

Dr. Laugudi V. Ramanathan

Dra. Larissa Otubo
Dr. Luis Antonio Genova
Dr. Luis Gallego Martinez
Dra. Luzinete Pereira Barbosa
Dra. Marilene Morelli Serna
Dr. Reginaldo Muccillo - pesquisador/voluntário
Dr. Rodolfo Politano
Dr. Valter Ussui
Dr. Almir Oliveira Neto - CCCH

Estudantes:
Gestão do Projeto:

Gerência do Centro

Resumo/Objetivos:

[Baixar arquivo disponibilizado \(PDF\)](#)

Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico em Materiais para Energias Renováveis, Proteção ao Meio Ambiente e Ciências da Saúde

2018 M CNEN 03

Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM

INTRODUÇÃO

Neste projeto são apresentadas as principais atividades relacionadas com as linhas de pesquisa de pesquisadores e tecnologistas do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM), para o desenvolvimento de materiais, processos e protótipos com aplicações em áreas de interesse fundamentais para o país, tais como energias renováveis, proteção ao meio ambiente e ciências da saúde. As

pesquisas e desenvolvimentos realizados nestas três vertentes contemplam tanto materiais convencionais como avançados, em macro- e em nanoescala de tamanho; sintetizados por técnicas de estado sólido, fase líquida e fase vapor; processados e consolidados por métodos já bastante conhecidos ou inovadores, e caracterizados de forma a assegurar seu potencial de aplicação nas diversas áreas mencionadas. As colaborações e parcerias acadêmicas ou empresariais são também enunciadas com ênfase na inovação tecnológica. Nos 14 subprojetos abaixo descritos, todos os membros do CCTM estão envolvidos. As subpropostas contam também com a participação de voluntários (ex-funcionários ou não), suporte técnico e colaboradores de outros Centros do IPEN, de outras instituições e, principalmente, de alunos de diversos níveis, desde a Iniciação Científica até o Pós-Doutorado.

Na sequência são apresentados os subprojetos, seus responsáveis e participantes e uma breve descrição dos mesmos.

RESPONSÁVEIS, PARTICIPANTES E COLABORADORES

03.01 - Cerâmicas de Nanotitânia para Aplicações Biomédicas

Responsável: Dr^a. Cecília Chaves Guedes e Silva

Participantes: Dr^a. Marina Fuser Pillis

Técnico: Thiago dos santos Ferreira

03.02 – Estudo das Propriedades Mecânicas de Materiais Estruturais Utilizando Corpos-de-Prova de Tamanho reduzido

Responsável: Dr. Arnaldo H. Paes de Andrade

Participantes: Dr^a. Raquel M. Lobo

Dr. Carlos Alexandre de J. Miranda

Técnico: Mariano Castaigne

Técnico: Marcelo Oliveira

03.03 - Estudo da Redução Térmica do Óxido de Grafeno em Vácuo ou Hidrogênio pelo Processo HDDR para Produção de Supercapacitores (2^a ETAPA)

Responsável: Dr. Rubens Nunes de Faria Junior

Participantes: Dr. Eguiberto Galego

Dr^a. Marilene M. Serna
Dr^a. Luzinete Pereira Barbosa
Técnico: Edson Pereira Soares

03.04 - INCT PATRIA Processamento e Aplicações de Imãs de Terras Raras para
Indústria de alta Tecnologia IPEN-CCTM

Responsáveis: Dr. Rubens Nunes de Faria Junior e Dr. Luis Gallego Martinez

Colaborador/responsável: Dr. Hidetoshi Takiishi

Participantes: Dr^a. Luzinete Pereira Barbosa

Dr^a. Suellany Carvalho da Silva

Dr^a. Nazaré

Pós-doutora: Suzilene Real Janasi

03.05 - Síntese Química de Compósitos de Titânia-Sílica e sua Aplicação para
Preservação de Pedras de Patrimônio Histórico

Responsável: Dr^a. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

Participantes: Dr. Valter Ussui

Dr^a. Eliane A. Del Lama

Dr^a. Inês Flores

Dr^a. Danielle Grossi

Dr^a. Patrícia Helena dos Santos

Janine Neméh Nogueira

03.06 - Estudo da Influência da Morfologia das Nanoestruturas de ZnO Empregadas na
Construção da Célula Solar Sensibilizada por Corante.

Responsável: Dr. Eguiberto Galego

Participantes: Dr^a. Marilene Morelli Serne

Dr. Rubens Nunes de Faria Junior

Paula Maria da Silva

03.07 - Obtenção e Caracterização Estrutural, Morfológica e Fotocatalítica de Filmes
Nanoestruturados de TiO₂ Dopados com Enxofre

Responsável: Dr^a. Marina Fuser Pillis

Participantes: Dr^a. Cecília C. G. da Silva

Dr. Eurico Felix Pieretti
Técnico: Olandir Versino Correa
Eduardo Cesar de Oliveira
Cesar R. K. Santaella
Rodrigo T. Bento
Margarida Szurkalo
Leandro da Silva Oliveira
Odilon de Moraes Junior
Tatyana Christina Faccin Borazanian
Samuel Coutinho

03.08 - Desenvolvimento de Condutores Iônicos à Base de Zircônia-Escandia para
Geração de Energia

Responsável: Dr^a. Eliana Navarro dos Santos Muccillo
Participantes: Dr. Reginaldo Muccillo
Técnica: Yone Vidotto França
Juliana Pereira de Souza

03.09 - Recobrimentos de Conversão para Proteger Combustíveis Revestidos com
Alumínio Queimados Durante Estocagem Úmido

Responsável: Dr. Lalgudi V. Ramanathan
Participantes: Dr^a. Stela Maria de Carvalho Fernandes
Dr. Nelson Batista de Lima
José Antonio de Souza

03.10 - Influência da Formação de Camada Nanoestruturada Induzida por “Shot
Peening” na Nitretação a Plasma do Aço Inoxidável 316L em aplicações sob
Fadiga

Responsável: Dr. Antonio Augusto Couto
Participante: Dr. Nelson Batista de Lima

03.11 - Elaboração Mecânica de Compósitos TiFe-Nb Para o Armazenamento de
Hidrogênio no Estado Sólido

Responsável: Dr. Ricardo Mendes Leal Neto

Participantes: Dr. Claudio José da Rocha
Railson Bolsoni Falcão
José Guilherme Dellamano

03.12 - Fabricação Otimizada de Próteses e Implantes Customizados Usando a Fusão Seletiva a Laser

Responsável/Voluntário: Dr. Maurício David Martins das Neves
Participantes: Luíz Carlos da Silva

03.13 Seleção de Materiais para Embalado de Transporte de Mo-99

Responsável: Dr. Jesualdo Luiz Rossi
Participantes: Dr. Luiz Gallego Martinez
Dr. Rodolfo Politano
Dr. Christiano Stefano Mucsi
Dr^a. Isolda Costa
Marcelo Alves de Oliveira
Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando
Armando Cirilo de Souza
Francisco Carlos Ceoni
Luiz Alberto Tavares Pereira
Luis augusto Mendes dos Reis

03.14 – Reforçamento de Vidros Borossilicatos para Encapsulamento de Rejeitos Radioativos

Responsável: Dr^a. Sonia Regina Homem de Mello Castanho
Participantes: Dr^a. Chieko Yamagata
Dr. Antonio Carlos da Silva
Mariana de Araujo
Felipe Antunes
Danilo L. Costa e Silva

03.01 - Cerâmicas de Nanotitânia para Aplicações Biomédicas

Responsável: Dr^a. Cecília Chaves Guedes e Silva

RESUMO

Cerâmicas de titânia apresentam grande potencial para aplicações ortopédicas devido ao seu comportamento bioativo que induz a formação de uma camada de apatita superficial, propiciando elevada interação entre o osso e o implante. No entanto, essas cerâmicas apresentam comportamento frágil associado a elevado módulo elástico. Uma forma de melhorar as propriedades mecânicas da titânia é por meio da nanotecnologia, controlando o tamanho de grão com a utilização de aditivos. Nesse projeto, será avaliado o efeito de diferentes óxidos sobre a inibição do crescimento de grão em nanotitânia e, conseqüentemente, sobre as propriedades mecânicas do material sinterizado. Várias quantidades dos diferentes óxidos serão adicionados a pós nanométricos. As composições serão preparadas seguindo a rota convencional do método da mistura de pós e, em seguida, sinterizadas ao ar em várias temperaturas. As cerâmicas sinterizadas serão caracterizadas quando à degradação biológica *in vitro*, resistência à compressão e resistência à flexão.

Palavras chave: nanotitânia, crescimento de grão, propriedades mecânicas, biocompatibilidade

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A demanda crescente pelo desenvolvimento de novos biomateriais e suas combinações se deve não só ao envelhecimento da população em geral, mas também ao grande número de acidentes que causam danos totais ou parciais em diversos órgãos, tecidos e membros. Substituições de articulações danificadas, artérias ateroscleróticas, dentes deteriorados e até mesmo a reparação de cartilagens e pele são exemplos da importância da utilização adequada dos biomateriais¹.

Embora as diferentes classes de materiais apresentem potencialidades para substituir ou reparar as diversas partes do corpo², as cerâmicas têm se destacado principalmente por apresentarem ausência de toxicidade e estabilidade mecânica e química. Uma das principais vantagens das biocerâmicas em comparação aos demais biomateriais está na possibilidade de serem constituídas de elementos que são compatíveis ao meio biológico, como é o caso dos diferentes sistemas de fosfatos de cálcio, cujos constituintes participam do processo de calcificação natural. Além disso, algumas de suas propriedades, tais como condutividade térmica, densidade, cor, desempenho biológico e comportamento mecânico, podem ser controlados por meio de seu processo de fabricação³.

De um modo geral, as biocerâmicas são aplicadas como implantes em tecido duro do sistema músculo-esqueleto, tais como os ossos e os dentes. O mecanismo de fixação no tecido está diretamente relacionado ao tipo de resposta do tecido na interface com o implante. Nenhum material implantado em tecidos vivos é inerte, todos eles apresentam uma resposta diferente que permite diversas formas de serem fixados no sistema músculo-esqueleto. As biocerâmicas podem ser classificadas como bioativa, reabsorvível ou bioinerte, de acordo com a maneira na qual a é fixada ao tecido¹.

As cerâmicas bioativas formam ligações interfaciais com o tecido vivo, sendo os biovidros e a hidroxiapatita os exemplos mais comuns desses materiais^{4,5}. Já as cerâmicas reabsorvíveis, como por exemplo os fosfatos de cálcio, são substituídas lentamente pelo osso⁴.

As cerâmicas são ditas bioinertes quando são biologicamente inativas, ou seja, quase inertes. Nesse caso, o organismo desenvolve um tecido fibroso na interface com o tecido circunjacente, cuja espessura depende, dentre outros fatores, da carga aplicada sobre o implante durante o período de cicatrização. Se, nesse período, o implante for solicitado de forma que algum movimento ocorra na interface com o tecido, a cápsula fibrosa pode atingir uma espessura de centenas de micrometros, causando a falha do implante⁶.

Um exemplo comum de biocerâmicas é a alumina cuja principal aplicação clínica está nas substituições de quadril e de joelho. Para tais aplicações, as cerâmicas à base de alumina devem apresentar altas propriedades tribológicas que são atingidas pelo uso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ policristalina com uma distribuição estreita de tamanhos de grão menores que 4 μm . MgO é utilizado como aditivo para limitar o crescimento de grão durante a sinterização¹.

A utilização das cerâmicas à base de alumina na substituição de componentes de articulações foi introduzida por Boutin⁷, cujo interesse inicial foi justificado pelo baixo coeficiente de atrito do óxido, quando comparado com o dos metais, minimizando a liberação de partículas de desgaste.

Outro material com elevado potencial para aplicações biomédicas é a titânia. Esta cerâmica apresenta ótima reposta biológica devido ao seu comportamento bioativo, capaz de induzir a formação de apatita em SBF (Simulated Body Fluid). No entanto, essa cerâmica apresenta valores de tenacidade à fratura e de módulo de elasticidade muito diferentes daqueles do osso cortical, sendo a nanotecnologia uma potencial maneira para melhorar as propriedades mecânicas da titânia⁸.

Yang et al.⁹ estudando a sinterização de nanopartículas de titânia com adições de hidroxiapatita (HA) obtiveram boas propriedades mecânicas da titânia devido a inibição do crescimento de grão resultante da ação do aditivo. Nesse trabalho, os autores encontraram valores resistência à flexão e de compressão de 160 e 200 MPa, respectivamente. Por outro lado, Li et al.⁸ identificaram que o uso de BaTiO₃ como inibidor de crescimento de grão em cerâmicas de nanotitânia também pode ajustar o tamanho de grão e as propriedades mecânicas do material sinterizado, tornando-as análogas às daquelas do osso humano.

Dessa forma, a avaliação do efeito de diferentes óxidos sobre o crescimento de grão de cerâmicas de nanotitânia permite ampliar o conhecimento desses materiais para aplicação na biomedicina, elucidando os mecanismos que influenciam em seu desenvolvimento microestrutural, comportamentos mecânico e biológico *in vitro*.

2. OBJETIVOS

Este projeto tem como objetivo estudar o efeito da adição de diferentes óxidos (SrTiO₃ e (Ba,Sr)TiO₃) sobre o crescimento de grão de cerâmicas de nanotitânia a fim de se obter materiais densos, bioativos e com propriedades mecânicas semelhantes as do osso cortical.

3. . METODOLOGIA

3.1 Caracterização biológica

Testes de degradação serão realizados nas amostras sinterizadas e submetidas a imersão em SBF por 30 dias. Durante o período de incubação em SBF, será verificada a variação de massa das amostras, Além disso, será realizada uma comparação entre os valores de resistência à compressão das amostras antes e após os 30 dias de imersão em SBF.

3.2 Resistência à flexão

Será determinada a resistência à flexão a 4 pontos (ASTM C1161-13) por meio da utilização de um dispositivo de 4 apoios e uma máquina de ensaio universal Instron.

Para tanto, serão preparados corpos de prova de acordo com as dimensões da configuração B da norma ASTM C1161-13.

4. INFRAESTRUTURA DISPONÍVEL

O desenvolvimento do presente projeto deverá ser realizado nos laboratórios do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Tais laboratórios são dotados de todos os equipamentos de processamento (moinhos, prensas, fornos) e caracterização de materiais cerâmicos (balanças analíticas, microscópios e máquinas de ensaios mecânicos) necessários para a realização dos experimentos previstos para se atingir os objetivos e metas propostos.

5. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

Para a realização deste trabalho, serão utilizados os laboratórios do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM) de forma a cumprir o seguinte cronograma:

- a. Revisão de literatura
- b. Obtenção dos corpos de prova
- c. Caracterização biológica das amostras
- d. Caracterização mecânica
- e. Elaboração do relatório.

Período /atividade	A	B	C	D	E
1º mês	X	X			
2º mês	X	X			
3º mês	X	X			
4º mês	X	X			
5º mês	X		X		
6º mês	X		X		
7º mês	X		X		
8º mês	X		X		
9º mês				X	
10º mês				X	

11º mês				X	
12º mês					X

3. REFERÊNCIAS

1. Holzapfel, B.M.; Reichert, J.C.; Schantz, J-T.; Gbireck, U.; Rackwitz, L. Noth, U.; Jakob, F.; Rudert, M.; Groll, J.; Hitmacher, D.W. How smart do biomaterials need to be? A translational science and clinical point of view. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 65, p. 581-603,2013.
2. Hench, L.L. Bioceramics, A clinical success. *Ceram. Bull.*, p. 67-74, 1998.
3. Lemons, J.E. Ceramics: past, present, and future. *Bone*, v. 19, p. 121S-128S, 1996.
4. Kasuga, T.; Sawada, M.; Nogami, M.; Abe, Y. Bioactive Ceramics Prepared by Sintering and Crystallization of Calcium Phosphate Invert Glasses. **Biomaterials**, v. 20, p. 1415-20, 1999.
5. Carbonari, M.J. **Desenvolvimento de Vidros Niobofosfato Bioativos**. São Paulo: 2003. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP.
6. Panjian, L.; Groot, K.D. A Way to Improve Understanding of the Physiological Response of Tissue to Implant Bioceramics: the Thermodynamics of Irreversible Processes. **J. Mater. Sci. – Mater. Med.**, v. 2, p. 125-28, 1991.
7. Boutin, P. L'alumine et son utilisation en chirurgie de la hanche. **Presse Méd.**, v. 79, p. 639-650, 1971.
8. Li, Z.; Qu, Y.; Zhang, X.; Yang, B. Bioactive nano-titania ceramics with biomechanical compatibility prepared by doping piezoelectric BaTiO₃. *Acta Biomaterialia*, v. 5, p. 2198-2195, 2009.
9. Yang, B.C.; Yu, Q.F.; Li, Z. S. ;. Qu, Y.; Huang, Y.; Chen, J. Y.; Gu, Z. W.; Zhang, X. D. Preparation of bioactive nanotitania ceramics with biomechanical compatibility. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 79A, p. 210-215, 2006.

03.02 – Estudo das Propriedades Mecânicas de Materiais Estruturais Utilizando Corpos-de-Prova de Tamanho Reduzido

Responsável: Dr. Arnaldo H. Paes de Andrade

1. INTRODUÇÃO

A resposta mecânica dos materiais varia com a escala de dimensões. Quando a dimensão das amostras (ou corpos-de-prova) são suficientemente maiores que a escala microestrutural (tamanho de grão, defeitos), as leis do contínuo são obedecidas e a deformação é representativa do volume do material (Konopik e Dzugan, 2010).

Os ensaios mecânicos convencionais para a avaliação das propriedades mecânicas, tais como resistências à tração e à fadiga, a tenacidade à fratura e o comportamento sob fluência, já estão bem estabelecidos e codificados em normas nacionais e internacionais (Kuhn e Medlin, 2008).

Os corpos-de-prova padronizados (amostras) nestas normas apresentam dimensões típicas com comprimento de alguns centímetros e de alguns milímetros nas outras direções, de modo a reproduzir o comportamento policristalino do material e a sua resposta massiva (“bulk”) (LaVan e Sharpe, 1999).

Ocorre, porém, que em determinadas situações práticas, há a necessidade de se reduzir o tamanho das amostras: caracterização de juntas soldadas, coberturas e revestimentos, materiais novos e exóticos, avaliação da vida de componentes em operação, materiais radioativos, análise de falhas, etc.

Historicamente, o desenvolvimento da tecnologia de ensaios em amostras reduzidas (pequenas dimensões) originou-se na indústria nuclear na década dos anos 1980 para atender os requisitos de desenvolvimentos dos materiais para centrais de fissão e fusão nuclear (Lucas, 1990).

Amostras reduzidas (ou ainda miniaturizadas) podem ser inseridas no espaço disponível nos reatores nucleares e podem também ser retiradas (extraídas) de um componente irradiado e manuseadas com possibilidade menor de dano radiológico para os operadores.

Algumas técnicas diferentes de ensaios em corpos-de-prova reduzidos vêm surgindo nas três décadas mais recentes e podem grosseiramente serem classificadas em duas categorias: (1) aquelas baseadas em uma escala menor da geometria das amostras convencionais, e (2) aquelas baseadas em geometrias não convencionais de amostras e novas técnicas de carregamento (Lobo et al, 2017).

Os testes de tração com corpos-de-prova de dimensões reduzidas têm o potencial de fornecer o comportamento tensão-deformação representativo das amostras convencionais através da consideração cuidadosa dos diversos fatores que influenciam esse comportamento tais como a microestrutura e sua relação com as dimensões da amostra, o método de preparação do CP, o alinhamento da amostra no trem de carregamento, a resolução/precisão da carga e os modos de medida da deformação.

2. OBJETIVO

Investigar o comportamento mecânico de corpos-de-prova de tração de dimensões reduzidas de metais e ligas e compará-lo com aqueles ensaios convencionais. Na fase inicial do estudo serão utilizadas técnicas pertencentes à categoria (1) mencionada anteriormente. A configuração de carregamento nesta categoria permanece a mesma dos ensaios convencionais.

Uma amostra típica de tração de dimensões reduzidas da norma ASTM E8 e uma versão miniaturizada de amostra reduzida são mostradas na Figura 1.

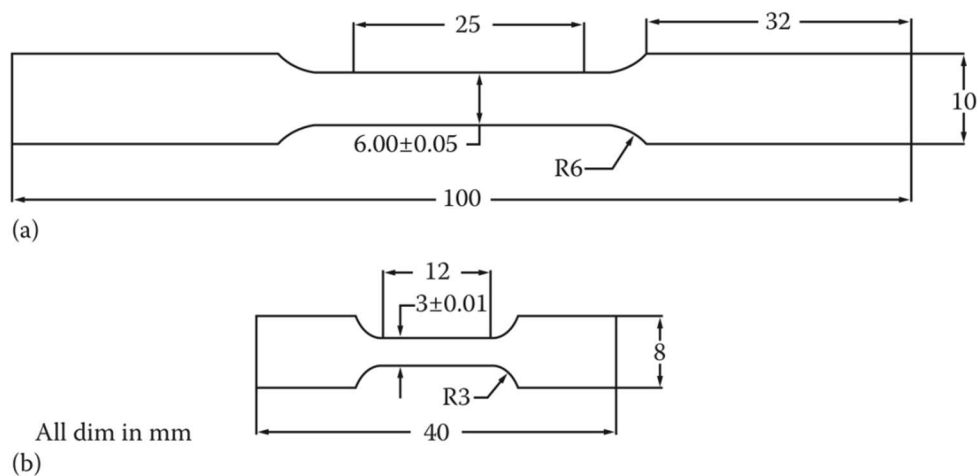


Figura 1

3. METODOLOGIA

A metodologia a ser seguida é de selecionar primeiramente diferentes ligas metálicas (liga de alumínio, liga de cobre e um tipo de aço) com resistências mecânicas distintas. Serão então confeccionados corpos-de-prova convencionais e reduzidos (estes em duas espessuras diferentes) para a avaliação de suas propriedades mecânicas. Ensaio de tração serão realizados à temperatura ambiente inicialmente e em taxas de deformação normalizadas. Após ensaios, as microestruturas e superfícies de fratura serão analisadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura. Uma análise pela técnica dos elementos finitos também será realizada para comparação com os resultados experimentais.

4. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

ATIVIDADES	TRIMESTRE			
	1	2	3	4
1. Seleção dos materiais e confecção dos corpos-de-provas	X	X		
2. Realização dos Ensaio Mecânicos		X	X	
3. Análises Microestrutural e Fratográfica			X	X
4. Análise Computacional		X	X	X
5. Preparação de Papers para Publicação e Congressos		X	X	X

5. REFERÊNCIAS

Konopik, P. e Dzugan, J., Determination of tensile properties of low carbon steel and alloyed steel 34CrNiMo6 by small punch test and microtensile test. In Determination of mechanical properties of materials by small punch and other miniature testing techniques, eds. K. Matocha, R. Hurst, e W. Sun, 319-328. Proceedings: The 1st International Conference SST, Ostrava, Czech Republic, 2010.

Kuhn, H., e Medlin, D., eds. ASM Handbook: Mechanical testing and evaluation, vol.8, Materials Park, OH: ASM, 2008

LaVan, A., e Sharpe, W. N., Tensile testing of microsamples, Experimental Mechanics 39: 210-216, 1999

Lobo, R. M.; Andrade, A.H.P.; Morcelli, A.E., Small specimen technique for assessing the mechanical properties of metallic components, International Nuclear Atlantic Conference (INAC 2017).

Lucas, G. E., Review of small specimen test techniques for irradiation testing, Metallurgical Transactions A 21A: 1105-1119, 1990.

EQUIPE

Arnaldo H. Paes de Andrade (CCTM, Responsável), Raquel de Moraes Lobo (CCTM); Carlos Alexandre de J. Miranda (CEN); Mariano Castagnet (CCTM); Marcelo Oliveira (CCTM)

03.03 - Estudo da Redução Térmica do Óxido de Grafeno em Vácuo ou Hidrogênio pelo Processo HDDR para Produção de Supercapacitores (2ª ETAPA)

Responsável: Dr. Rubens Nunes de Faria Junior

1. INTRODUÇÃO

O termo “grafeno” (G) foi recomendado pela comissão IUPAC para substituir o termo mais antigo "camadas de grafite". Andre Geim e Konstantin Novoselov receberam o Prêmio Nobel de Física pela sua pesquisa inovadora sobre o grafeno, um material bidimensional encontrado em um lápis^[1].

O grafeno, um dos alótropos do carbono (nanotubo de carbono, diamante) elementar, é uma monocamada plana de átomos de carbono dispostos em estrutura bidimensional em favo de mel, que é estável a temperatura ambiente^[2,3].

Novos estudos envolvendo o grafeno vêm crescendo nos últimos anos. A superioridade do grafeno aos materiais tradicionais foi relatada nas principais aplicações de engenharia (mecânica, térmica e elétrica)^[4-7].

Seguindo essa tendência, o óxido de grafite, relatado pela primeira vez há 150 anos^[8], ressurgiu como interesse nesta investigação como precursor para produção rentável e em larga escala de materiais à base de grafeno.

O óxido de grafite possui camada estrutural similar ao grafite, porém o plano de átomos de carbono no óxido de grafite contém grupos de oxigênio, que expandem a distância entre as camadas de carbono. Essas camadas oxidadas podem facilmente esfoliadas por ultrassom em água, resultando uma ou algumas camadas de átomos de carbono, como no grafeno, porém, neste caso, o material recebe o nome de óxido de grafeno (GO).

A propriedade mais atraente do GO é que este material pode ser parcialmente reduzido em grafeno, pela remoção dos grupos de oxigênio e a recuperação da estrutura. O material reduzido do GO recebe o nome de óxido de grafeno reduzido (rGO) e é considerado um dos derivados do grafeno. Alguns outros nomes também podem ser dados ao rGO, como: grafeno funcionalizado, grafeno quimicamente modificado, grafeno quimicamente convertido e grafeno reduzido^[9].

A meta internacional para os estudos de redução do óxido de grafeno é produzir um material idêntico ao grafeno obtido a partir da exfoliação mecânica direta de camadas individuais de grafite, tanto na estrutura quanto nas propriedades. Embora tenham sido feitos inúmeros esforços, o objetivo final está longe. Os grupos funcionais residuais e os defeitos alteram drasticamente a estrutura dos planos de carbono, por conseguinte, ainda não é apropriado referir-se rGO ao grafeno, uma vez que as propriedades são diferentes.

Este projeto pretende estudar uma nova rota para estudo da redução do óxido de grafeno, utilizando o processo de hidrogenação, desproporção, desorção e recombinação (HDDR). Posteriormente, pretende-se aplicar o material obtido deste processo em eletrodos de supercapacitores. O enunciado de cada problema é descrito a seguir.

1.1 Redução do óxido de grafeno

No momento atual, além da redução do GO, o grafeno também pode ser produzido pelas técnicas: exfoliação micromecânica altamente ordenada do grafite^[1], crescimento epitaxial^[10-12] e deposição química a vapor (CVD)^[13-14]. Esses três métodos podem produzir grafeno com excelente estrutura e propriedades. Porém, para a produção do grafeno de baixo custo e em grande escala, as técnicas citadas tornam-se ineficientes.

Como resultado, a utilização de matéria-prima de baixo custo (óxido de grafite) para produção do GO e posterior redução para rGO possui atenção na pesquisa e desenvolvimento do grafeno, especialmente no que diz respeito a aplicações em grande escala.

Portanto, a redução de GO é definitivamente um tema-chave, e os processos de redução resultam diferentes propriedades que, por sua vez, afetam os dispositivos que utilizam rGO, no caso deste projeto os supercapacitores. Embora o objetivo final da redução do GO seja alcançar o grafeno perfeito, os contínuos esforços das pesquisas têm chegado próximo. Podem-se citar diferentes métodos: de síntese^[15-21], físicos^[22-24] e químicos^[25-29].

A redução do óxido de grafeno pode ocasionar mudanças na microestrutura e propriedades, algumas mudanças podem ser diretamente observadas ou medidas para julgar o efeito do processo de redução do GO.

A observação óptica é a primeira maneira direta de observar as alterações do GO antes e após a redução. Uma vez que a redução pode melhorar drasticamente a condutividade elétrica do GO, o aumento da concentração dos portadores de carga e a mobilidade irão melhorar a reflexão de luz incidente. A mudança de cor do amarelo-marrom para preto em solução é uma característica visível da redução do GO [30].

A condutividade elétrica é o segundo método para de avaliar o critério de redução do GO. Uma vez que o objetivo da redução é principalmente restaurar a alta condutividade de grafeno. Para este projeto, a mudança na condutividade poderá ser notada diretamente nos supercapacitores.

1.2 Processo HDDR

O processo de hidrogenação, desproporção, desorção e recombinação (HDDR) foi inicialmente utilizado para produção de ímãs permanentes a base de Nd-Fe-B, em 1989, Takeshita e Nakayama^[31].

Basicamente, este novo processo desenvolvido consistia no aquecimento da liga metálica de Nd-Fe-B ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) na presença de gás hidrogênio (~2 bar) até temperaturas que podem atingir cerca 900 °C, seguido de vácuo e resfriamento rápido. O processo HDDR é descrito em quatro etapas.

Na primeira etapa ocorre a hidrogenação da liga metálica $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, em baixas temperaturas (< 650 °C), a aproximadamente 2 bar de hidrogênio, formando o hidreto intermetálico $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$. Na segunda etapa (desproporção) este hidreto intermetálico se decompõe em NdH_2 , ferro e F_2B a aproximadamente 650 °C. Na faixa de temperatura de 650-1000 °C, produtos decompostos (NdH_2 , ferro e F_2B) são estáveis, porém a cerca de 1000 °C o NdH_2 começa liberar hidrogênio (etapa três/desorção). Finalmente, nesta mesma temperatura, neodímio, ferro e F_2B se recombinam para a forma original $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, etapa quatro (recombinação)^[32-35].

A grande vantagem da utilização do processo HDDR para a produção de ímãs foi devido ao baixo custo de produção, comparativamente aos ímãs obtidos por sinterização, bem como a possibilidade de apresentar diferentes mecanismos de crescimento de grão, levando a um maior controle de seu tamanho após o estágio de recombinação. Faria e colaboradores^[36-41], estudaram a influência de vários aditivos nas propriedades destes materiais e no processo HDDR.

De um modo geral, os resultados do processo HDDR na produção de ímãs mostrou que a técnica HDDR é um método único com muitas aplicações potenciais não só em materiais magnéticos, mas também em outros campos.

A redução do óxido de grafeno em pressões ultrabaixas ou em atmosfera de argônio, hidrogênio ou nitrogênio foi reportada na literatura^[42-45]. Isto mostra que estudos sobre a redução térmica do óxido de grafeno estão em constante evidência na comunidade científica internacional.

Yang e colaboradores^[42], estudaram o efeito da redução térmica do óxido de grafeno em três atmosferas (argônio, argônio/hidrogênio e ultra-alto vácuo) e temperaturas diferentes (500, 800 e 1000 °C). Como resultado,

reportaram que a melhor redução ocorreu com altas temperaturas. Porém, não relataram quais foram as condições de pressão utilizadas para o caso da redução em atmosfera gasosa.

Wang e colaboradores^[44] alcançaram a redução de um filme de óxido de grafeno via tratamento térmico (até 1100 °C) com proteção da atmosfera sob fluxo de gás (Ar/H₂). A mudança de cor do castanho claro ao cinzento claro da película GO em quartzo indicou a formação de grafeno reduzido (rGO).

Tratando do mesmo tema, Gao e colaboradores^[45], também reportaram o efeito da redução térmica via fluxo de gás e alta temperatura (1100 °C). Porém, nesse caso, além de os autores detalharem o experimento, realizaram experimentos com outras rotas de redução. No caso da redução via alta temperatura, utilizaram fluxo de 1,3 litro/min de Argônio com 15% em volume de H₂.

Entre todas as estratégias desenvolvidas, a redução do GO pode ser uma das rotas mais promissoras para se obtenção do grafeno em grandes quantidades, no entanto, o mecanismo de redução ainda continua em estudo pela comunidade científica^[46-47].

Dentre os artigos relacionados, todos mostram o efeito da redução do GO com fluxo de gases. Nenhum apresentou resultados em alta temperatura e pressão de hidrogênio, uma vez que este processo exige um aparato experimental apropriado para emprego de hidrogênio em alta temperatura e pressão.

O método HDDR como de estudo para a redução do GO não foi reportado na literatura, deixando espaço para novas pesquisas em hidrogenação a alta temperatura. Este é um desafio acadêmico (e com impacto tecnológico) que será abordado neste projeto.

1.3 Supercapacitores

O desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia alternativa é, sem dúvida, um dos maiores desafios enfrentados pela sociedade moderna, devido às emergentes preocupações ecológicas, tais como poluição, redução do uso de combustíveis fósseis e resíduos, dentre outras.

Os crescentes problemas ambientais e a necessidade de dispositivos de armazenamento de energia eficiente alavancaram a investigação nessa área de estudo, focada principalmente em capacitores elétricos de dupla camada conhecidos atualmente como supercapacitores (ou ultracapacitores / capacitores eletroquímicos). Porém, a melhoria no desempenho desses dispositivos está associada às propriedades dos materiais constituintes.

Muitos resultados têm se dirigido para a combinação de óxidos metálicos (Fe₃O₄, NiO, MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, Co₃O₄, etc.) com materiais à base de carbono (carbono ativado, nanotubo de carbono, óxido de grafeno e grafeno) com o objetivo de obter-se altos valores de capacitância sem que ocorra perda da vida de ciclo associada à sua utilização^[48-51].

Os tipos de materiais que formam os eletrodos dos supercapacitores têm uma grande influência no desempenho, custo e estabilidade global do dispositivo. Os materiais considerados ideais para aplicação em supercapacitores devem possuir as seguintes características: elevada área superficial específica; alta estabilidade térmica e química; alta condutividade; alta porosidade e custo baixo.

Nesse contexto, os materiais à base de carbono emergem como a escolha para a fabricação de eletrodos de supercapacitores. Esses possuem todas as características enumeradas e tornam-se úteis como suporte para os óxidos metálicos^[52].

Nos supercapacitores, a energia é armazenada por polarização seguida pela migração de cargas iônicas na superfície dos eletrodos. Devido à elevada área superficial, a estrutura porosa e boa condutividade, eletrodos à base de carbono são promissores para aplicação em supercapacitores. O desenvolvimento de novos materiais para uso em dispositivos armazenadores de energia como baterias e supercapacitores é um tema em constante estudo internacional e que será abordado neste projeto.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho será o estudo comparativo da redução do óxido de grafeno utilizando hidrogênio à alta temperatura pelo processo HDDR com métodos convencionais de atmosfera controlada (vácuo ou gás inerte). Pretende-se, também, avaliar a influência da temperatura de processamento na capacidade do hidrogênio em reduzir esses materiais com eficiência. A partir disto, preparar e caracterizar supercapacitores elétricos e comparar o pó hidrogenado produzido utilizando várias temperaturas com o óxido precursor.

A capacidade de armazenamento por unidade de massa (capacitância específica, F/g) e resistências internas em série (ESR) e paralelo (EPR) dos supercapacitores serão as propriedades elétricas investigadas em um analisador eletrônico computadorizado. Serão utilizadas as técnicas convencionais de caracterização de materiais: microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), difração de raios X e FTIR. Essas técnicas serão utilizadas para caracterizar o óxido precursor bem como os eletrodos dos supercapacitores elétricos.

3. JUSTIFICATIVA E INOVAÇÃO

A redução do GO é a rota mais promissora para obtenção do grafeno em larga escala. Embora o método de redução total do GO para grafeno ainda esteja em aberto, a redução parcial do GO (para rGO) pode ser obtido por diversos métodos. A justificativa desse projeto é implementar um método consolidado, o HDDR, no estudo da redução térmica do GO, viabilizando uma nova rota inovadora de estudos para produção de rGO. O processo HDDR foi empregado para redução do GO, pela primeira vez, pelo Dr. Julio Cesar Serafim Casini em um trabalho de pós-doutorado, que resultou no depósito de uma patente e a publicação de artigo internacional. Este trabalho pioneiro com HDDR abriu um nicho para pesquisas inovadoras nesta área atual e de âmbito internacional em nanomateriais à base de grafeno.

A disponibilidade de um laboratório de hidrogenação de materiais a temperaturas elevadas é um fator importante para o sucesso neste projeto e, também, experiência na área demonstrada com muitas publicações internacionais pelo proponente desta pesquisa, principalmente com o processo HDDR ^[36-41;53-56]. Somando-se a isso, dispositivos armazenadores de energia elétrica são utilizados atualmente em equipamentos eletrônicos portáteis, telefones celulares e automóveis.

A utilização de materiais que armazenam eletricidade com a alta densidade de energia ou potência, com grande número de recargas e compatibilidade com o meio ambiente é altamente visada na atualidade, aliada ao fato de esses materiais serem atualmente de grande importância, justifica plenamente a elaboração deste projeto. O progresso de cada etapa do projeto será indicado mediante a publicação de trabalhos acadêmicos internacionais na respectiva área de atuação.

4. PARTICIPANTES

Dr. Rubens Nunes de Faria Jr., Pesquisador titular do IPEN/CNEN/USP. Coordenador.

Dra. Luzinete Pereira Barbosa, IPEN/CNEN, Pesquisadora

Dr. Eguiberto Galego, IPEN/CNEN, Pesquisador

Dra. Marilene Morelli Serna, IPEN/CNEN, Pesquisadora

Dr. Julio César Serafim Casini, Pos-Doc.

Dr. Daniel Sierra Yoshikawa, Pós-Doc.

Dr. Alejandro Jorge Peruzzi Bardela, Pós-Doc.

Dra. Eneida da Graça Guilherme, Pós-Doc.

MSc. Gabriel Souza Galdino, Doutorando

Fernando Gabriel Benitez Jara, Mestrando

Pedro Vitor Duarte da Cruz, Mestrando

Paula Maria da Silva, Mestranda

Tatiane Yumi Tatej, Mestranda

Ligia Silvéria Vieira da Silva

03.04 - INCT PATRIA Processamento e Aplicações de Imãs de Terras Raras para Indústria de alta Tecnologia IPEN-CCTM

Responsáveis: Dr. Rubens Nunes de Faria Junior e Dr. Luis Gallego Martinez

Colaborador/responsável: Dr. Hidetoshi Takiishi

Participantes:

- 1) Dra. Luzinete Pereira Barbosa – Pesquisadora CCTM
- 2) Dra. Suzilene Real Janasi – Pós-Doutorado
- 3) Dra. Suelanny Carvalho da Silva – Pesquisadora Voluntária
- 4) Dra. Nazaré - Pesquisadora Voluntária

RECURSOS para o CCTM: ~R\$800k

Objetivo Geral

Criar e desenvolver competências científicas, tecnológicas e de formação de recursos humanos, com intuito de apoiar a indústria brasileira na

busca de soluções em processos, produtos e negócios inovadores, visando o desenvolvimento competitivo e sustentável da cadeia produtiva de ímãs de terras raras (TR)– da mineração a aplicações industriais. Tais ações estarão focadas na demanda das tecnologias emergentes, como motores e geradores de elevado desempenho. O desenvolvimento da nova economia, depende em grande medida do domínio das tecnologias relacionadas à exploração e processamento de terras raras, em particular, na sua aplicação em ímãs. Para atingir este objetivo julgamos estratégico entender as demandas empresariais nacionais e globais e construir as bases de oferta de conhecimento necessárias ao pleno desenvolvimento dessa cadeia produtiva, de importância vital à economia baseada em energias renováveis (eficiência energética com baixo impacto de carbono). Do ponto de vista de P&D+I a criação do INCT PATRIA será um marco importante para motivar a comunidade científica das instituições de ciência e tecnologia a se engajarem em ações demandadas pelos setores empresariais, auxiliando-os no entendimento de suas necessidades atuais e desafios futuros em inovação.

Cabe salientar que há diversos desafios científicos e tecnológicos a serem superados para tornar os ímãs de TR a principal solução para o desenvolvimento e estabelecimento de tecnologias voltadas para o uso consciente de energia. Como exemplo pode-se citar a necessidade de ímãs com melhor estabilidade química e térmica em temperaturas acima de 150 °C, para aplicações relacionadas à mobilidade elétrica e geração eólica. A estabilidade química e a proteção contra corrosão são fatores preponderantes para aplicações em ambientes agressivos, em especial para geradores eólicos empregados nas regiões litorâneas brasileiras e em instalações off-shore. Já a estabilidade térmica dos ímãs pode ser alcançada através da adição de terras raras pesadas, como o disprósio (Dy), em percentuais elevados (5 a 10 %). Em função de serem elementos críticos devido à escassez e disponibilidade incerta, uma importante frente de pesquisa mineral, no curto prazo, é o desenvolvimento de fontes alternativas para a exploração de terras raras pesadas no Brasil, visto que o seu potencial já foi identificado em diversos tipos de minerais, notadamente na xenotima, encontrada em aluviões fluviais como em Pitinga (AM). Há também desafios tecnológicos muito relevantes no que tange ao desenvolvimento de processos mais eficientes para aumentar o teor de terras raras no concentrado, previamente a separação por solventes, por exemplo, via processos pirometalúrgicos. Além disso, a etapa de preparação de ligas, com controle de pureza e refino de grão exigirá um esforço técnico-científico importante culminando com a instalação do primeiro equipamento de lingotamento contínuo para processar ligas de terras raras no Brasil.

Outro desafio tecnológico importante é o desenvolvimento de processos ambientalmente corretos, relacionados às diversas etapas de produção dos ímãs, desde a mineração dos elementos terras raras e seu processamento até o descarte/reciclagem dos ímãs, o que exigirá, também, uma análise acurada tanto do ciclo de vida destes componentes, assim como concepção de máquinas elétricas rotativas de alto desempenho, via modelagem precisa pelo método de elementos finitos, adaptada a novas formulações de ímãs permanentes decorrentes dos desenvolvimentos supracitados. Cabe destacar

finalmente que com o cumprimento das metas estabelecidas no âmbito do INCT PATRIA, o alcance global de nosso objetivo é transformar o Brasil em um importante ator no que tange o domínio e a criação de uma cadeia produtiva e competitiva de terras raras para atender a demanda de produção de ímãs e outros produtos tecnológicos importantes (catalisadores, baterias, materiais fotoluminescentes etc).

DESCRIÇÃO DO PROJETO REFERENTE AO IPEN-CCTM

Linha de Pesquisa 3 (IPEN/UFSC-Labmat)

Obter ímãs de elevado desempenho para altas temperaturas (180 °C) com baixo teor de Dy (disprósio), visando aplicações em motores elétricos.

Motivação

Na aplicação de ímãs Nd-Fe-B em motores elétricos especiais, é exigido alto desempenho quando expostos a temperaturas de operação elevadas, da ordem de 180 °C. Estes ímãs apresentam alta coercividade (superior a 1500 kA/m) e para tal, é adicionada na composição do ímã o elemento disprósio (Dy) em quantidades que podem variar de 1 a 10% em peso. O alto preço deste elemento traz significativo impacto ao custo final do ímã, diminuindo a competitividade dos motores que o aplicam. Neste aspecto, a fabricação de ímãs com conteúdo reduzido de disprósio, mas que mantenham suas propriedades magnéticas em altas temperaturas é um desenvolvimento tecnológico de grande impacto. Para este desenvolvimento, diversas técnicas estão sendo abordadas, como a redução do tamanho de grão e técnicas de incorporação do Dy nos contornos de grão dos ímãs. Estas técnicas inovadoras possibilitam avançar no estado da arte de fabricação de ímãs Nd-Fe-B com baixa concentração do Dy e apresentem alto desempenho sob temperaturas elevadas.

Metodologia

- Etapa 1 - Fabricação de ímãs de Nd-Fe-B para altas temperaturas com adição localizada do disprósio e elementos de liga: Ímãs sinterizados de (Nd,Pr,Dy)FeB serão produzidos por decrepitação por hidrogênio (HD) e metalurgia do pó. Após caracterização magnética, a temperatura ambiente e alta temperatura, e microestrutural, os ímãs serão recobertos por meio de solução contendo Dy, Ti e Nb e por técnicas de Chemical Vapour Deposition (CVD) e Physical Vapour Deposition (PVD). Serão aplicados posteriormente tratamentos térmicos para difusão dos elementos de liga no contorno de grão e caracterizados magnética e microestruturalmente.

- Etapa 2 - Fabricação de ímãs Nd-Fe-B para altas temperaturas com tamanho de grão reduzido: Ligas de (Nd,Pr,Dy)FeB produzidas por stripcasting e por fusão serão utilizados para preparação de pós, pelos processos HD e hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR), utilizando moagem de alta energia e jet milling para obtenção de partículas menores que 3 microns. Ímãs sinterizados com tamanho de grão reduzido (~3 microns) serão

preparados a partir destes pós utilizando processo convencional de metalurgia do pó. As propriedades magnéticas destes ímãs, à temperatura ambiente e alta temperatura, serão comparadas com as obtidas com ímãs com tamanho de grão regular (~10 microns).

· Etapa 3 - Aplicação dos ímãs desenvolvidos em testes de campo de motores industriais: Os ímãs obtidos com melhores propriedades e menor teor de Dy serão aplicados em motores elétricos de parceiros industriais deste projeto INCT para avaliação do desempenho em campo.

Resultados Esperados

Obtenção de ímãs de (Nd,Pr,Dy)FeB com teor reduzido de disprósio (menor que 5%) e propriedades magnéticas similares aos ímãs com maior teor de disprósio (de 7 a 10 %) em temperaturas de operação de motores especiais(até 180 °C).

Linha de Pesquisa 5 (IPT-Corrosão/UFSC-Labmat/IPEN)

Proteção e resistência a corrosão de ímãs Nd-Fe-B. Os elementos terras raras estão entre os metais mais ativos eletroquimicamente, o que significa dizer que os potenciais de corrosão são elevados ou, em impacto ao custo final do ímã, diminuindo a competitividade dos motores que o aplicam. Neste aspecto, a fabricação de ímãs com conteúdo reduzido de disprósio, mas que mantenham suas propriedades magnéticas em altas temperaturas é um desenvolvimento tecnológico de grande impacto. Para este desenvolvimento, diversas técnicas estão sendo abordadas, como a redução do tamanho de grão e técnicas de incorporação do Dy nos contornos de grão dos ímãs. Estas técnicas inovadoras possibilitam avançar no estado da arte de fabricação de ímãs Nd-Fe-B com baixa concentração do Dy e apresentem alto desempenho sob temperaturas elevadas.

Metodologia

· Etapa 1 - Fabricação de ímãs de Nd-Fe-B para altas temperaturas com adição localizada do disprósio e elementos de liga: Ímãs sinterizados de (Nd,Pr,Dy)FeB serão produzidos por decrepitação por hidrogênio (HD) e metalurgia do pó. Após caracterização magnética, a temperatura ambiente e alta temperatura, e microestrutural, os ímãs serão recobertos por meio de solução contendo Dy, Ti e Nb e por técnicas de Chemical Vapour Deposition (CVD) e Physical Vapour Deposition (PVD). Serão aplicados posteriormente tratamentos térmicos para difusão dos elementos de liga no contorno de grão e caracterizados magnética e microestruturalmente.

· Etapa 2 - Fabricação de ímãs Nd-Fe-B para altas temperaturas com tamanho de grão reduzido: Ligas de (Nd,Pr,Dy)FeB produzidas por stripcasting e por fusão serão utilizados para preparação de pós, pelos processos HD e hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR), utilizando moagem de alta energia e jet milling para obtenção de partículas menores que 3 microns. Ímãs sinterizados com tamanho de grão reduzido (~3 microns) serão

preparados a partir destes pós utilizando processo convencional de metalurgia do pó. As propriedades magnéticas destes ímãs, à temperatura ambiente e alta temperatura, serão comparadas com as obtidas com ímãs com tamanho de grão regular (~10 microns).

· Etapa 3 - Aplicação dos ímãs desenvolvidos em testes de campo de motores industriais: Os ímãs obtidos com melhores propriedades e menor teor de Dy serão aplicados em motores elétricos de parceiros industriais deste projeto INCT para avaliação do desempenho em campo.

Resultados Esperados

Obtenção de ímãs de (Nd,Pr,Dy)FeB com teor reduzido de disprósio (menor que 5%) e propriedades magnéticas similares aos ímãs com maior teor de disprósio (de 7 a 10 %) em temperaturas de operação de motores especiais(até 180 °C).

Linha de Pesquisa 5 (IPT-Corrosão/UFSC-Labmat/IPEN)

Proteção e resistência a corrosão de ímãs Nd-Fe-B. Os elementos terras raras estão entre os metais mais ativos eletroquimicamente, o que significa dizer que os potenciais de corrosão são elevados ou, em outras palavras, que possuem baixa resistência à corrosão, quando comparados com metais como o ferro e o níquel, por exemplo. É bem conhecido da literatura que as ligas terras raras-metals de transição exibem forte interação com hidrogênio. Elas podem absorver facilmente quantidades significativas de H₂, à temperatura ambiente, mesmo em condições de baixa pressão parcial de hidrogênio. A este comportamento inclusive, tem sido atribuída pelo menos em parte, a baixa resistência à corrosão das ligas terras raras-metals de transição. É fácil deduzir, portanto, que quanto maior a concentração de terra raras, menor a resistência à corrosão e vice-versa. Quando possível, costuma-se adicionar alguma concentração de metais mais nobres à liga, justamente para aumentar a resistência à corrosão. Os mecanismos de degradação destas ligas dependem do ambiente de exposição. Em determinados ambientes, algumas ligas sofrem corrosão por pites e em outros ambientes, estas mesmas ligas sofrem corrosão intergranular. A motivação para este trabalho é a necessidade de proteger as ligas compostas por terras raras-metals de transição contra a corrosão por meio de revestimentos orgânicos e metálicos.

Metodologia

· Etapa 1 - Ensaio eletroquímico para o estudo dos mecanismos de corrosão das ligas magnéticas: curvas de polarização e impedância eletroquímica.

· Etapa 2 - Caracterização dos produtos de corrosão das ligas magnéticas.

· Etapa 3 - Selecionar as tecnologias de revestimentos orgânicos e metálicos.

· Etapa 4 - Aplicar das tecnologias selecionadas.

- Etapa 5 - Ensaios de desempenho dos revestimentos aplicados.
- Etapa 6 - Desenvolver metodologias para ensaios de caracterização das fases anódicas e catódicas.
- Etapa 7 - Ensaio de Sonda Kelvin para verificar o comportamento dos revestimentos orgânicos.
- Etapa 8 - Obter o melhor revestimento.

Resultados esperados

Revestimentos de alto desempenho para proteção dos ímãs contra a corrosão.

Linha de Pesquisa 6 (GRUCAD/LABMAT/IPEN)

Desenvolvimento de ferramentas numéricas e analíticas para modelagem de ímãs permanentes e concepção e análise de máquinas elétricas rotativas utilizando ímãs com ênfase na geração eólica.

Motivação

Obtenção de resultados precisos para avaliação de campos eletromagnéticos em particular para estruturas com ímãs. A recente preocupação com a geração de energia no Brasil no que diz respeito às formas clássicas (hidro e térmica) incita a procura de novas formas alternativas de obtenção de energia. A geração eólica tem se mostrado mundialmente uma opção viável e relativamente segura. Portanto, o estudo de geradores adaptados à este tipo de geração é uma linha de pesquisa importante. Entre os possíveis tipos de geradores, os que utilizam ímãs são considerados como os mais promissores.

Metodologia

Desenvolvimento de formulações analíticas e numéricas através do Método de Elementos Finitos (MEF). Uma análise precisa do comportamento magnético em estruturas como máquinas rotativas necessita a implementação de métodos numéricos robustos e consagrados. É pela correta distribuição de campos magnéticos que se pode avaliar uma estrutura e por essa razão o MEF foi escolhida já há várias décadas no GRUCAD. Far-se-á uso desses instrumentos de cálculo para os estudos relacionados a este projeto. As etapas principais nos trabalhos relativos ao GRUCAD podem se dividir na seguinte forma:

- Etapa 1: Levantamento do estado da arte no que se refere à modelagem de ímãs permanentes;
- Etapa 2: Implementação da modelagem de ímãs nos sistemas de cálculo pelo MEF;

· Etapa 3: Estudo de possíveis configurações de geradores eólicos com ímãs permanentes.

Resultados Esperados

Os softwares desenvolvidos serão utilizados na concepção de estruturas elétricas onde há ímãs permanentes como máquinas elétricas rotativas como geradores eólicos. Espera-se conceber geradores com funcionamento otimizado de tal forma a demonstrar que o uso de ímãs permanentes é o mais indicado para tais dispositivos. Haverá contribuição na formação de recursos humanos e resultados serão disponibilizados à sociedade através de artigos em periódicos e congressos.

Linha de Pesquisa 7 (UFF/LABMAT/IPEN)

Modelamento microestrutural e ímãs de alto desempenho com baixa adição de elementos de liga

Motivação

Reduzir custo da liga empregada para fabricação de ímãs comerciais.

Metodologia

Existem basicamente três maneiras de melhorar a coercividade:

- 1) Adição de elementos de liga, como o disprósio;
- 2) Refino de grão;
- 3) Região em contorno de grão promovendo desacoplamento magnético entre os grãos ferromagnéticos.

Refino de grão é a grande alternativa para melhorar propriedades magnéticas sem adição de elementos de liga. O refino de grão pode ser obtido de maneira indireta com a adição de elementos fortes formadores de boretos (Nb,V) ou então pela adição de TiC. Assim, quantidades mínimas de carbono podem ser adicionadas na liga visando formação de TiC, ou de outros carbonetos, como Cr, W, V, Zr, e outros elementos (famílias IVB, VB e VIB da Tabela Periódica). Outra possibilidade é a adição de alumínio ou gálio para promover desacoplamento magnético entre grãos. Modelos correlacionando microestrutura e propriedades magnéticas serão aplicados nos materiais produzidos na UFF, UFSC e IPEN.

03.05 - Síntese Química de Compósitos de Titânia-Sílica e sua Aplicação para Preservação de Pedras de Patrimônio Histórico

Responsável: Dr^a. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

Resumo

O presente projeto tem como objetivo estudar a síntese e a eficácia da aplicação de compósito de titânia-sílica em pedras de arenito, granito e mármore para preservação de patrimônio histórico. A titânia é um produto autolimpante, hidrofílico, fotocatalítico e inibidor do crescimento de microalgas. Por sua vez, a sílica é um produto hidrofóbico de presença desejada para preservação de pedras, pois a água acelera o intemperismo, principalmente em grandes cidades pois, ao reagir com o SO₂ atmosférico gera ácidos sulfuroso e sulfúrico, que são extremamente danosos à rocha. A pesquisa consistirá no desenvolvimento de uma rota de síntese química de compósito de sílica contendo 4% (p/v) em massa de titânia. Pós de titânia comercial e sintetizado em laboratório serão incorporados ao reagente tetraetilortosilicato (TEOS) que irá constituir a matriz de sílica. A suspensão será aplicada nas pedras com pincel. As pedras serão analisadas quanto à porosidade, densidade aparente, grau de absorção de água e de profundidade de penetração do produto e ensaios de envelhecimento acelerado sob poluição/variação climática. Também será realizada caracterização colorimétrica nas superfícies das pedras, uma vez que a coloração original é fundamental no caso das rochas ornamentais. O trabalho experimental deverá permitir não só definir quais as principais vantagens e inconvenientes que advêm da aplicação do compósito titânia-sílica nas pedras, assim como estabelecer um protocolo de síntese e aplicação deste produto.

Introdução

A área de preservação do patrimônio histórico com o foco em proteção de pedras teve início no Brasil a partir de meados de 1920, quando foram elaborados os primeiros projetos de lei a esse respeito, embora somente na década de 1930, as iniciativas preservacionistas tenham começado a alcançar resultados mais consistentes. O primeiro deles data de 1933, quando a cidade de Ouro Preto foi declarada monumento nacional, em reconhecimento ao seu acervo artístico e histórico e ao seu vasto patrimônio edificado (PINHEIRO, 2006).

No setor de edificações, a área de pesquisa mais desenvolvida sobre o fenômeno da deposição de poluentes atmosféricos é direcionada para edifícios com valor histórico, principalmente aqueles construídos com rochas calcárias e mármore. Essas pesquisas buscam estabelecer um limite para a ação deletéria de poluentes sobre as superfícies, estudar os produtos decorrentes da interação entre as rochas e os poluentes atmosféricos, correlacionar a concentração de poluentes na atmosfera com a degradação dos edifícios e avaliar os sistemas de conservação e manutenção utilizados (MARANHÃO, 2009).

Os poluentes atmosféricos que provocam manchas nas edificações são predominantemente compostos por resíduos de combustíveis fósseis e possuem uma composição química contendo SO_x, NO_x e derivados de carbono. Esses compostos, quando em contato com a água de chuva, transformam-se em produtos ácidos e provocam degradações nos edifícios. O ataque por dióxido de enxofre provoca alterações de coloração em calcários

ornamentais, cuja cor passa a ser mais amarelada (GROSSI, 2013; MACHADO 2015). A eflorescência também é um fenômeno comum, consistindo na formação de material esbranquiçado, pulverulento com cristais alongados, geralmente sem coesão e comumente composto por sais solúveis. Outros comprometimentos tais como formação de crosta e filme, sujidade, grafite e incrustações também causam alterações cromáticas nas superfícies das pedras (KUZMICKAS, 2013).

Os tratamentos de rochas com materiais à base de titânia já são usados com sucesso em vários de materiais de construção, como citado por NOGUEIRA e JARDIM (1998). Com esta finalidade, foram desenvolvidas tintas fotocatalíticas para revestimentos antibactericidas e autolimpantes de paredes; vidros e espelhos antiembaçantes, onde a característica super-hidrofílica da titânia é aproveitada, quando submetida à radiação UV. No que se refere ao uso da titânia em superfícies pré-existentes, há importantes pesquisas e aplicações em edificações de valor de patrimônio histórico, destacando-se a aplicação em camadas exteriores de pedras, uma vez que a maioria dos processos de degradação começa a partir dessas camadas (QUAGLIARINI et al., 2013; FRANZONI et al., 2014; MUNAFO, 2015).

A indicação da titânia para tratamentos de superfície de pedras históricas tem por base exemplos de seu uso na Europa, com indicações de melhorias significativas na conservação e proteção do patrimônio arquitetônico. No Brasil há poucos estudos sobre sua aplicação nesse setor. Os custos de manutenção com essa linha de produto são considerados baixos, em face de outras soluções, e sem alterar as características originais de substratos tratados, necessidade primordial para preservar a aparência das superfícies que recebem a aplicação (FRANZONI et al., 2014)

O dióxido de titânio (TiO_2), também denominado titânia, apresenta duas fases com estrutura tetragonal (rutilo e anatásio) e uma fase com estrutura romboédrica (brookita). A fase anatásio metaestável é formada em temperaturas relativamente baixas e, sob aquecimento a temperaturas superiores a $400^\circ C$, transforma-se em rutilo. O anatásio e o rutilo são as fases de maior interesse nas aplicações fotocatalíticas, e necessitam da incidência de radiação solar, especificamente a radiação ultravioleta (UV), que correspondem a cerca de 4% do espectro solar. A energia necessária para ativar as propriedades fotocatalíticas da fase anatásio da titânia é de cerca de 3,2 eV e do rutilo de 3,02 eV, correspondendo à radiação UV de comprimento de onda 384 e 411 nm, respectivamente. A fase anatásio apresenta maior atividade catalítica em relação à fase rutilo devido à menor probabilidade de recombinação elétron/lacuna, fato que mantém o elétron disponível para reações químicas por maior intervalo de tempo.

Os poluentes atmosféricos que provocam manchas nas edificações são predominantemente compostos por resíduos de combustíveis fósseis e possuem uma composição química contendo SO_x , NO_x e derivados de carbono. Esses compostos, quando em contato com a água de chuva, transformam-se em produtos ácidos e provocam degradações nos edifícios. O ataque por dióxido de enxofre provoca alterações de coloração em calcários ornamentais, cuja cor passa a ser mais amarelada (GROSSI, 2013; MACHADO 2015). A eflorescência também é um fenômeno comum, consistindo na

formação de material esbranquiçado, pulverulento com cristais alongados, geralmente sem coesão e comumente composto por sais solúveis. Outros comprometimentos tais como formação de crosta e filme, sujidade, grafite e incrustações também causam alterações cromáticas nas superfícies das pedras (KUZMICKAS, 2013).

Os tratamentos de rochas com materiais à base de titânia já são usados com sucesso em vários de materiais de construção, como citado por NOGUEIRA e JARDIM (1998). Com esta finalidade, foram desenvolvidas tintas fotocatalíticas para revestimentos antibactericidas e autolimpantes de paredes; vidros e espelhos antiembaçantes, onde a característica super-hidrofílica da titânia é aproveitada, quando submetida à radiação UV. No que se refere ao uso da titânia em superfícies pré-existentes, há importantes pesquisas e aplicações em edificações de valor de patrimônio histórico, destacando-se a aplicação em camadas exteriores de pedras, uma vez que a maioria dos processos de degradação começa a partir dessas camadas (QUAGLIARINI et al., 2013; FRANZONI et al., 2014; MUNAFO, 2015).

A indicação da titânia para tratamentos de superfície de pedras históricas tem por base exemplos de seu uso na Europa, com indicações de melhorias significativas na conservação e proteção do patrimônio arquitetônico. No Brasil há poucos estudos sobre sua aplicação nesse setor. Os custos de manutenção com essa linha de produto são considerados baixos, em face de outras soluções, e sem alterar as características originais de substratos tratados, necessidade primordial para preservar a aparência das superfícies que recebem a aplicação (FRANZONI et al., 2014)

O dióxido de titânio (TiO_2), também denominado titânia, apresenta duas fases com estrutura tetragonal (rutilo e anatásio) e uma fase com estrutura romboédrica (brookita). A fase anatásio metaestável é formada em temperaturas relativamente baixas e, sob aquecimento a temperaturas superiores a 400°C , transforma-se em rutilo. O anatásio e o rutilo são as fases de maior interesse nas aplicações fotocatalíticas, e necessitam da incidência de radiação solar, especificamente a radiação ultravioleta (UV), que correspondem a cerca de 4% do espectro solar. A energia necessária para ativar as propriedades fotocatalíticas da fase anatásio da titânia é de cerca de 3,2 eV e do rutilo de 3,02 eV, correspondendo à radiação UV de comprimento de onda 384 e 411 nm, respectivamente. A fase anatásio apresenta maior atividade catalítica em relação à fase rutilo devido à menor probabilidade de recombinação elétron/lacuna, fato que mantém o elétron disponível para reações químicas por maior intervalo de tempo. Além deste fato, os pós constituídos por fase anatásio apresentam elevada área superficial por serem formados em temperaturas inferiores a 600°C (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

É importante que o material a ser utilizado para preservação de rochas apresente, além das características citadas, o comportamento hidrofóbico, pois o comportamento hidrofílico, característico da titânia, pode fazer com que a água penetre na rocha, aumentando a velocidade de degradação. O comportamento hidrofóbico faz com que o produto sintetizado seja ainda mais útil para o campo da conservação. Neste sentido, o compósito titânia-sílica tem

sido considerado promissor devido ao caráter hidrofóbico, estabilidade térmica e resistência à radiação, quando sua porosidade e área de superfície são bem controladas (JUNG et al. 2000, PINHO et al. 2011, 2013).

PINHO et al. (2013) desenvolveram um nanocompósito titânia-sílica, que penetra na rocha, mantém as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 e aumenta a robustez da rocha. É uma dispersão coloidal de nanopartículas pré-formadas de titânia, em um sol de sílica, em presença do surfactante *n*-octilamina que é aplicada nas rochas pelo método aerossol assistido. Os autores estudaram a influência do tamanho das partículas formadas no desempenho do produto quando aplicado na rocha (propriedades fotocatalíticas, adesão na superfície, consolidação do substrato). Também estudaram características hidrofóbicas e propriedades estéticas dos produtos sintetizados. Verificaram que a textura do produto e o tamanho da partícula são parâmetros chaves para a eficiência da atividade fotocatalítica, especialmente pela adição de partículas de titânia maiores, dentro da rede de sílica. Encontraram a maior e mais acentuada integração entre as partículas de titânia e a rede de sílica, quando a titânia foi adicionada a 4% (p/v). Com isto, o melhor comportamento de autolimpeza foi encontrado pela maior disponibilidade de superfície fotoativa. Concluíram que o produto adere bem à rocha e a deixa mais resistente.

Tendo em vista as considerações apresentadas, pode-se afirmar que as pesquisas na área de preservação do patrimônio histórico têm unido profissionais e pesquisadores de diferentes setores, tais como, físicos, químicos, historiadores, curadores, conservadores, restauradores, arqueólogos e arquitetos. Visa-se, desta forma, desenvolver estratégias de manutenção preventiva, monitoramento e controle dessas edificações e monumentos.

Objetivos

O objetivo geral da pesquisa é o estudo da síntese química do compósito titânia-sílica para aplicação na proteção e preservação de superfícies pétreas que constituem edificações declaradas como de preservação histórica. Os ensaios serão realizados com amostras genéricas de arenito Itararé, granito Itaquera, granito Cinza Mauá, granito Preto São Gabriel, granito Preto Piracaiá, mármore Travertino Romano e mármore Branco.

Os objetivos específicos incluem:

- (a) estudo de síntese de pós de titânia pela rota de precipitação de hidróxidos associada a tratamento solvotérmico;
- (b) estudo de síntese do compósito titânia-sílica a partir de pós de titânia e do reagente tetraetilortosilicato (TEOS) e
- (c) verificação da eficácia do produto desenvolvido para preservação das pedras, por meio de testes de ciclos de umedecimento e secagem, permeabilidade ao vapor, capilaridade de pressão atmosférica e envelhecimento acelerado sob poluição/ variação climática (sol e chuva / irradiação UV).

Metodologia

O compósito titânia-sílica será sintetizado a partir do reagente tetraetilortosilicato (TEOS) e de pós de titânia de procedência comercial e sintetizado em laboratório. A matéria-prima para preparação da titânia será o cloreto de titânio, obtido por processo previamente estabelecido por USSUI et al. (2003). A síntese do hidróxido de titânio será realizada em meio de hidróxido de amônio 7 molar, sob agitação, a partir da solução de oxicloreto de titânio. Após as etapas de lavagem do precipitado com água e filtração, os pós obtidos serão tratados com solventes orgânicos, tais como etanol e butanol, para evitar a formação de aglomerados fortes. Tratamento solvotérmico será utilizado para cristalização dos pós. Após secagem a 80°C por 24 horas os pós serão submetidos à moagem em etanol por 16 horas, em moinho atritor, e secagem em estufa a 80 °C por 24 horas. Nesta fase do trabalho as amostras serão caracterizadas por análise termogravimétrica e difração de raios X para verificação da necessidade da etapa de calcinação. As demais técnicas de caracterização física dos pós incluem: (a) *adsorção gasosa* para medidas de área específica; (b) *espalhamento de feixes laser* para determinação da distribuição granulométrica dos aglomerados e (c) *microscopia eletrônica de varredura* para observação da forma dos aglomerados.

O compósito titânia-sílica será preparado com base no procedimento adotado por PINHO et al. (2013) em que 4% (p/v) em massa de titânia será adicionada ao reagente tetraetilortosilicato (TEOS), na presença de 0,39% (v/v) do surfactante n-octilamina. A suspensão preparada será depositada com pincel nos corpos de prova das rochas seccionadas em amostras de dimensões 5 x 5 x 1,5 cm. As rochas selecionadas para estudo são: arenito Itararé, granito Itaquera, granito Cinza Mauá, granito Preto São Gabriel, granito Preto Piracaia, mármore Travertino Romano e mármore Branco. Após secagem, as amostras serão caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, determinação de ângulo de contato e espectrofotometria. Em seguida as amostras serão submetidas a testes de permeabilidade ao vapor, capilaridade de pressão atmosférica e envelhecimento acelerado sob poluição/ variação climática (sol e chuva / irradiação UV) e novamente caracterizadas.

Cronograma de execução

Atividades	Bimestre											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	1	1
1. Levantamento Bibliográfico	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2. Execução do Trabalho Experimental												
(a) Estudos de síntese de pós de titânia			x	x	x	x						
(b) Estudo de síntese do					x	x	x	x	x			

compósito titânia-sílica				x	x	x	x	x	x	x		
(c) Aplicação do compósito titânia-sílica nas rochas				x	x	x	x	x	x	x	x	
(d) Caracterização dos produtos sintetizados e das rochas com deposição do compósito titânia-sílica												
3. Elaboração de relatórios, e trabalhos Técnicos-científicos e dissertação				x		x			x			x

Equipe:

Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar (CCTM-IPEN)

Prof. Dr. Valter Ussui (CCTM-IPEN)

Profa. Dra. Eliane A. Del Lama (Instituto de Geociências da USP)

Profa. Patricia Helena Lara dos Santos Matai (Escola Politécnica da USP)

Profa. Dra. Inês Flores (Instituto Superior Técnico de Lisboa)

Profa. Dra. Danielle Grossi (pós-doutoranda do Instituto de Geociências da USP)

Janine Neméh Nogueira (aluna de mestrado IPEN-USP)

Referências bibliográficas

FRANZONI, E.; FREGNI, A.; GABRIELLI, R.; GRAZIANI, G., SASSONI, E. Compatibility of photocatalytic TiO₂-based finishing for renders in architectural restoration: A preliminary study. **Build. Environ.**, v.80 , p. 125-135, 2014 .

GROSSI, D. **Análise do estado de conservação do monumento Ramos de Azevedo com a utilização de métodos não destrutivos**. 2013. São Paulo. Dissertação (mestrado). Instituto de

JUNG, K. Y., PARK, S. B. Enhanced photoactivity of silica-embedded titania particles prepared by sol-gel process for the decomposition of trichloroethylene. **Appl. Catal B-Environ.**, v.25, p. 249 – 256, 2000.

KUZMICKAS, L.. **Estado de Conservação dos Monumentos Pétreos do Cemitério da Consolação**. 2013; Dissertação (Mestrado). São Paulo, Instituto de Geociências, da Universidade de São Paulo.

MACHADO, D. F. R. **Análise das rochas da Catedral Metropolitana de São Paulo por métodos não destrutivos e o seu potencial para a geologia eclesiástica**. 2015. Dissertação (Mestrado). São Paulo, Instituto Geociências da USP.

- MARANHÃO, F. L. **Método para redução de manchas nas vedações externas de edifícios**. 2009. Tese (Doutorado), São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- MUNAFÒ, P., GOFFREDO, G. B., QUAGLIARINI, E. TiO₂-based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces: An overview. **Constr. Build. Mater.**, v.84, p.201–218, 2015.
- NOGUEIRA, R. F.P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quim. Nova**, v. 21, n.1, 1998.
- PINHEIRO, M. L. B. Origens da noção de preservação do patrimônio cultural no Brasil. **Revista RISCO**, n. 3, p.4-14, 2006.
- PINHO, L.; MOSQUERA M. J. Titania-Silica Nanocomposite Photocatalysts with Application in Stone Self-Cleaning. **J. Phys. Chem. C**, v.115, p.22851 – 22862, 2011.
- PINHO, L., MOSQUERA, M. J.. Photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ nanocomposites applied to buildings: Influence of particle size and loading. **Appl. Catal. B-Environ**, v.134 – 135, 205–221, 2013.
- QUAGLIARINI, E.; BONDIOLI, F.; GOFFREDO, G.B.; LICIUILLI, A. ; MUNAFÒ, P. Self-cleaning materials on Architectural Heritage: Compatibility of photo-induced hydrophilicity of TiO₂ coatings on stone surfaces. **J. Cult. Herit.**, v. 14, p. 1-7, 2013.
- USSUI, V. **Preparação e caracterização de cerâmicas de ZrO₂-Y₂O₃-TiO₂ para aplicações em células a combustível do tipo óxido sólido**. 2003. Tese (doutorado), São Paulo, IPEN-USP.

03.06 - Estudo da Influência da Morfologia das Nanoestruturas de ZnO Empregadas na Construção da Célula Solar Sensibilizada por Corante.

Responsável: Dr. Eguiberto Galego

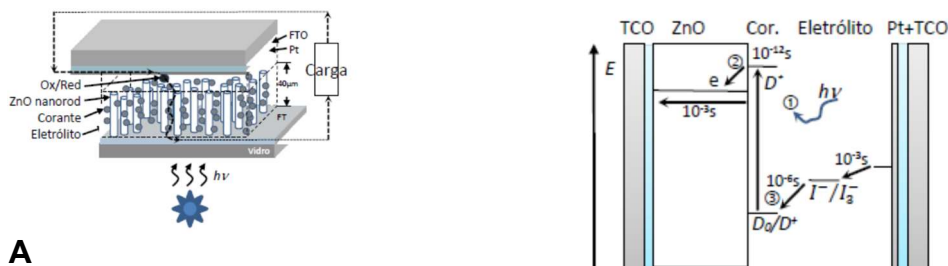
1. Qualificação do Problema.

Nas últimas décadas a busca por fontes de energias limpas, como a energia eólica ou solar, tem se intensificado em decorrência da necessidade de limitar a emissão de poluentes produzidos por outras fontes de energia. No Brasil a capacidade instalada de geração de energia solar aumentou de 1 MW, em 2010, para 15 MW, em 2015 [1]. Uma das vantagens no uso da energia solar é a possibilidade de geração domiciliar (microgeração). Neste aspecto esta fonte de energia somente será viável economicamente quando a vida útil e a eficiência energética do sistema de geração forem maiores que o custo feito na sua aquisição.

Inicialmente, um dos fatores no custo do sistema de microgeração é o sistema de armazenamento da energia gerada ao longo do dia para posterior utilização. Neste sentido, mundialmente e a partir de 2012 no Brasil tem sido adotado o sistema de compensação de energia elétrica [2], no qual a energia gerada e não consumida pelo microgerador é injetada na rede elétrica gerando créditos que serão abatidos do consumo posterior, eliminando-se assim a necessidade de armazenamento local da energia. Portanto, atualmente busca-se a racionalização do sistema gerador, a qual pode ser obtida pela diminuição do custo ou pelo aumento da eficiência do gerador de energia solar.

No caso das células solares a maior eficiência é apresentada pelas células de primeira e de segunda geração (Si monocristalino e filmes finos), porém estas são células de alto custo [3]. Neste cenário, as pesquisas em células de terceira geração têm merecido grande atenção, e particularmente, a célula solar sensibilizada por corante ou DSSC (do inglês, *dye-sensitized solar cell*), por apresentar baixo custo econômico e utilizar componentes não tóxicos, além de possuir configurações que permitem sua utilização em elementos arquitetônicos, funcionais e até mesmo incorporada a roupas e acessórios, tais como: mochilas, carregadores de celular, etc.

A DSSC é uma célula que mimetiza a fotossíntese das plantas [4]. Nas Fig. 1A, 1B e 1C apresentam-se desenhos esquemáticos deste tipo de célula e dos processos envolvidos em seu funcionamento. Nesta célula quando um fóton de luz, com energia $h\nu$, incide sobre o corante orgânico, que foi adsorvido sobre óxido semiconductor, promove a transferência de um elétron do corante para a banda de condução do óxido semiconductor. O corante deficiente de carga regenera-se voltando ao estado fundamental pela captura de um elétron proveniente da reação de oxirredução do eletrólito. A necessidade do restabelecimento do equilíbrio de cargas do eletrólito gera uma corrente elétrica entre os eletrodos da célula. O processo global é governado pelos diferentes potenciais entre os componentes da célula e pela velocidade que ocorrem os processos descritos acima. Entretanto, podem ocorrer processos de troca de elétrons do semiconductor para o corante e para o eletrólito diminuindo a eficiência da célula [5-7].



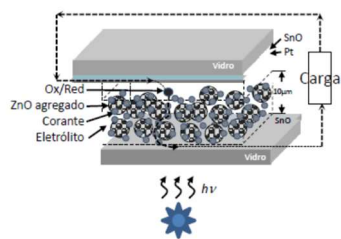


Figura 1: Esquema de uma célula DSSC. A) esquema nanorods de ZnO; B) esquema com agregado de ZnO; C) esquema do funcionamento da DSSC com os respectivos tempos de reação.

Cada um dos componentes deste tipo de célula solar deve possuir características específicas que permitam a obtenção de células com alta eficiência de conversão [8], segue:

- o óxido semiconductor deve ser o mais transparente possível à luz solar e possuir um arranjo estrutural com porosidade da ordem de 50% a 60%, o que, conseqüentemente, aumenta a área superficial para adsorção do corante. A morfologia deve permitir a máxima velocidade de difusão do elétron. Os principais óxidos utilizados atualmente são: TiO_2 , ZnO, SnO_2 e Nb_2O_5 que apresentam “*band gap*” da ordem de 3,2 eV a 3,7 eV. [9-11];
- o corante deve possuir um espectro de absorção que cubra a maior parte do espectro da luz visível (400 nm a 780 nm), e grupos químicos que permitam uma boa adsorção (ligações covalentes) ao óxido semiconductor, também, boa estabilidade química e térmica. Diversos compostos estão sendo estudados atualmente e a maior eficiência tem sido obtida com a utilização de organo-metálicos contendo rutênio. Os complexos de rutênio não são considerados materiais “*environmentally-friendly*” devido ao seu alto custo. Outros corantes têm sido estudados, como por exemplo: “*indolines*”, porém com menor eficiência [9, 12-14];
- o eletrólito tem sido o “calcanhar de Aquiles” no desenvolvimento deste tipo de célula. Os eletrólitos que apresentam maior eficiência estão em estado líquido, entretanto, estes apresentam desvantagens devido a problemas de degradação e evaporação. Eletrólitos gelatinosos e sólidos estão em estudo por diversos grupos de pesquisas, mas sua eficiência ainda é baixa [15-21];
- para a obtenção de uma maior eficiência, outros fatores relacionados a montagem das células também devem ser considerados, tais como: a) a introdução de uma camada protetora para evitar o contato entre o eletrólito e o óxido condutor do foto-ânodo; b) determinação da distância ideal entre o fotoanodo e o contraeletrodo, evitando curto-circuito entre os mesmos ou aumento da resistência interna da célula e; c) materiais para confecção do contraeletrodo que aumentem a condutividade [22-28].

Células DSSC com alta taxa de eficiência de conversão (13%) empregam o TiO_2 como óxido semiconductor no fotoanodo [30], considerando-se que o fotoanodo tenha sido fabricado pela técnica “*doctor blade*”, na qual é

necessária uma etapa de tratamento térmico com temperatura da ordem de 450 °C. O custo de fabricação deste componente representa 16% do valor do custo de célula. Portanto, a necessidade de reduzir este custo abre um grande campo de pesquisa nesta área.

As DSSCs utilizando o ZnO como óxido semicondutor tem apresentado menor eficiência que as de TiO₂. Entretanto, sua pesquisa justifica-se por diversos fatores, tais como: a) apesar do titânio não ser um elemento raro, seu vasto campo de aplicações sugere que sua utilização deve ser vista com previdência; b) a estrutura cristalina hexagonal do ZnO permite a obtenção de diferentes tipos de morfologias para o óxido semicondutor, utilizando-se processos de sínteses econômicos; c) o ZnO apresenta maior mobilidade eletrônica de 1115 cm² V⁻¹ s⁻¹ a 155 cm² V⁻¹ s⁻¹ comparada com a do TiO₂ que é de 10⁻⁵ cm² V⁻¹ s⁻¹, além de exibir maior tempo de vida dos elétrons e menor taxa de recombinação.

1.1 Estado da Arte da DSSC de ZnO:

Até o presente momento, a DSSC, utilizando ZnO como material semicondutor no fotoanodo, com maior eficiência de conversão (8,03%) foi obtida por He *et al.* [33]. O fotoanodo foi preparado pela técnica “*doctor blade*” e tratado posteriormente com plasma de baixa temperatura, seguido por tratamento térmico a 200°C. A morfologia é descrita pelos autores como do tipo esponja, e aparentemente não se observou alterações nesta devido ao tratamento realizado por plasma. Porém, foi verificado um aumento da eficiência de conversão em função deste tratamento, o qual foi atribuído a uma redução dos processos de recombinação.

Memarian *et al.* [31] prepararam um fotoanodo com substrato de vidro recoberto com FTO (óxido de estanho dopado com flúor), sobre o qual foi depositada uma camada semente compacta pelo método *spray-pyrolysis* a partir de uma solução iônica de zinco. Sobre esta camada foi depositado um agregado de nanopartículas, também, por *spray-pyrolysis* utilizando partículas de ZnO em solução. Os agregados depositados possuíam diâmetro médio de 270 nm. A espessura total do fotoanodo foi da ordem de 15 µm. A eficiência desta célula foi atribuída a dois fatores: maior área para adsorção do corante e; confinamento dos fótons dentro da estrutura do filme semicondutor.

Optando por utilizar a mobilidade eletrônica do ZnO para maximizar a eficiência da célula, Xu *et al.* [32] desenvolveram um filme formado por um arranjo de nanofios de ZnO obtido por banho químico. Um dos problemas desta abordagem é o coalescimento entre os nanofios para comprimentos superiores a 10 µm, o que resulta na diminuição da área superficial. A solução utilizada pelos autores foi a realização do crescimento em etapas, e entre estas etapas o recobrimento da lateral do nanofio com uma resina plástica, forçando assim o crescimento apenas no topo do nanofio. Esta abordagem permitiu obter um filme com espessura de 40 µm, com alta área superficial e com uma estrutura que permite o preenchimento com maior quantidade de corante. A eficiência obtida para esta célula foi de 7%.

Apesar do objetivo dos três trabalhos descritos acima ter sido a otimização do fotoanodo, visando o aumento da eficiência de conversão, não foi possível avaliar os resultados comparativamente entre eles, pois não há um método padronizado de fabricação das células, conforme pode ser visto na Tab. 1, anexada ao final deste projeto.

Na Tab. 1, apresenta-se resumidamente as características de células de ZnO com eficiência superior a 4%, onde é possível verificar a utilização de: a) diferentes corantes; b) composições de eletrólitos; c) condições de montagem (espaçamento e contraeletrodo); assim como, uma breve descrição da morfologia do ZnO utilizada e da espessura deste componente quanto especificada no trabalho.

2 A Otimização do Fotoanodo:

A utilização de nanoestruturas na confecção do fotoanodo busca maximizar a velocidade do elétron dentro do óxido semiconductor evitando-se, deste modo, a ocorrência de recombinação do elétron com o corante. Nesta abordagem, o emprego de métodos químicos a baixa temperatura na obtenção do óxido semiconductor tem apresentado bons resultados. No entanto, faz-se necessária a deposição, em geral por métodos de alto-vácuo ou alta temperatura, de uma camada semente para o posterior crescimento das nanoestruturas [59]

A camada semente tem dupla função, a mesma atua como nucleadora do arranjo nanoestruturado e também como bloqueadora do processo de recombinação do elétron como o eletrólito evitando o contato com o substrato do fotoanodo. Dentro deste cenário, os proponentes deste projeto, em uma etapa inicial desenvolveram um equipamento para deposição da camada semente pelo método de adsorção e reação de camadas de íons sucessivas (SILAR) e posteriormente realizaram o crescimento de nanoestruturas de ZnO por banho químico, ambos a baixa temperatura, obtendo nanoestruturas de ZnO sem a necessidade de tratamentos térmicos posteriores [60] (Projeto FAPESP 2010/52109-8 – “Obtenção de Nano-eletrodos para células solares”).

O método SILAR consiste no crescimento de cristais pela deposição íon por íon. Este método foi proposto por Nicolau [61] para deposição de CdS, e consistiu, em sua versão original, na imersão de um substrato em um banho químico catiônico no qual os átomos de Cd complexados eram adsorvidos na superfície do substrato (nucleação heterogênea) e, posteriormente, o mesmo substrato foi imerso em um banho aniônico formando o CdS. Com o decorrer do tempo este método foi adaptado e modificado para utilização na deposição de filmes finos e nanoestruturas por diversos autores.

Memarian *et al.* [31] prepararam um fotoanodo com substrato de vidro recoberto com FTO (óxido de estanho dopado com flúor), sobre o qual foi depositada uma camada semente compacta pelo método *spray-pyrolysis* a partir de uma solução iônica de zinco. Sobre esta camada foi depositado um agregado de nanopartículas, também, por *spray-pyrolysis* utilizando partículas

de ZnO em solução. Os agregados depositados possuíam diâmetro médio de 270 nm. A espessura total do fotoanodo foi da ordem de 15 μm . A eficiência desta célula foi atribuída a dois fatores: maior área para adsorção do corante e; confinamento dos fótons dentro da estrutura do filme semicondutor.

Optando por utilizar a mobilidade eletrônica do ZnO para maximizar a eficiência da célula, Xu *et al.* [32] desenvolveram um filme formado por um arranjo de nanofios de ZnO obtido por banho químico. Um dos problemas desta abordagem é o coalescimento entre os nanofios para comprimentos superiores a 10 μm , o que resulta na diminuição da área superficial. A solução utilizada pelos autores foi a realização do crescimento em etapas, e entre estas etapas o recobrimento da lateral do nanofio com uma resina plástica, forçando assim o crescimento apenas no topo do nanofio. Esta abordagem permitiu obter um filme com espessura de 40 μm , com alta área superficial e com uma estrutura que permite o preenchimento com maior quantidade de corante. A eficiência obtida para esta célula foi de 7%.

Apesar do objetivo dos três trabalhos descritos acima ter sido a otimização do fotoanodo, visando o aumento da eficiência de conversão, não foi possível avaliar os resultados comparativamente entre eles, pois não há um método padronizado de fabricação das células, conforme pode ser visto na Tab. 1, anexada ao final deste projeto.

Na Tab. 1, apresenta-se resumidamente as características de células de ZnO com eficiência superior a 4%, onde é possível verificar a utilização de: a) diferentes corantes; b) composições de eletrólitos; c) condições de montagem (espaçamento e contraeletrodo); assim como, uma breve descrição da morfologia do ZnO utilizada e da espessura deste componente quanto especificada no trabalho.

2 A Otimização do Fotoanodo:

A utilização de nanoestruturas na confecção do fotoanodo busca maximizar a velocidade do elétron dentro do óxido semicondutor evitando-se, deste modo, a ocorrência de recombinação do elétron com o corante. Nesta abordagem, o emprego de métodos químicos a baixa temperatura na obtenção do óxido semicondutor tem apresentado bons resultados. No entanto, faz-se necessária a deposição, em geral por métodos de alto-vácuo ou alta temperatura, de uma camada semente para o posterior crescimento das nanoestruturas [59]

A camada semente tem dupla função, a mesma atua como nucleadora do arranjo nanoestruturado e também como bloqueadora do processo de recombinação do elétron como o eletrólito evitando o contato com o substrato do fotoanodo. Dentro deste cenário, os proponentes deste projeto, em uma etapa inicial desenvolveram um equipamento para deposição da camada semente pelo método de adsorção e reação de camadas de íons sucessivas (SILAR) e posteriormente realizaram o crescimento de nanoestruturas de ZnO por banho químico, ambos a baixa temperatura, obtendo nanoestruturas de

ZnO sem a necessidade de tratamentos térmicos posteriores [60] (Projeto FAPESP 2010/52109-8 – “Obtenção de Nano-eletrodos para células solares”).

O método SILAR consiste no crescimento de cristais pela deposição íon por íon. Este método foi proposto por Nicolau [61] para deposição de CdS, e consistiu, em sua versão original, na imersão de um substrato em um banho químico catiônico no qual os átomos de Cd complexados eram adsorvidos na superfície do substrato (nucleação heterogênea) e, posteriormente, o mesmo substrato foi imerso em um banho aniônico formando o CdS. Com o decorrer do tempo este método foi adaptado e modificado para utilização na deposição de filmes finos e nanoestruturas por diversos autores.

Galego *et al.* [60] desenvolveram uma variante do método SILAR utilizando dois banhos catiônicos com espécies químicas de Zn diferentes. No primeiro banho catiônico a razão entre Zn^{2+} e os íons complexantes é baixa, de maneira que a presença de Zn^{2+} em solução promove a adsorção preferencial do íon Zn^{2+} . Em seguida, o substrato é imerso no banho aniônico formando o núcleo de ZnO. O substrato é então imerso em um segundo banho catiônico onde a razão Zn/íons complexantes é alta, o que favorece a adsorção dos íons complexos aos núcleos já formados no primeiro banho promovendo seu crescimento. A maior temperatura do processo é do banho aniônico, água destilada a 90 °C, o que permite a obtenção de uma camada compacta e fortemente aderida ao substrato de FTO.

A princípio o objetivo projeto requerido junto a FAPESP citado acima era a obtenção de um filme de ZnO com morfologia de “nanorods”, que foi obtido através do crescimento por banho químico sobre a camada semente com morfologia apropriada. Entretanto, no desenvolvimento do projeto foram obtidas diversas morfologias em função das características da camada semente e da espécie química utilizada.

2. Objetivos e Metas:

O objetivo deste projeto é estudar a influência da espessura da camada semente e dos diferentes tipos morfologias de nanoestruturas de ZnO na eficiência de conversão das DSSCs. Pretende-se, realizar a montagem das DSSCs com materiais comumente utilizados na literatura como uma configuração padrão, utilizando-se o corante N719 - Di-tetrabutylammonium *cis*-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) e o par redox I^-/I_3^- como eletrólito

3. Indicadores de Acompanhamento:

Por tratar-se de um projeto de pesquisa básica, o acompanhamento da realização do projeto será realizado pela publicação de trabalhos acadêmicos em reconhecidos periódicos internacionais na área de energia solar.

4. Metodologia:

A construção da DSSC compõe-se de vários desafios tecnológicos, ou seja, envolve várias áreas do conhecimento. A célula solar (CS) compõe-se das seguintes partes: catodo recoberto com platina, comumente chamada de contraeletrodo (CE); anodo com filme fino de óxido semiconductor (ZnO) nanoestruturado depositado sobre o mesmo com o corante adsorvido, comumente chamada de fotoanodo (FA); eletrólito; espaçadores e; contatos elétricos. Um esquema da montagem da CS pode ser visto na Fig. 2, abaixo.

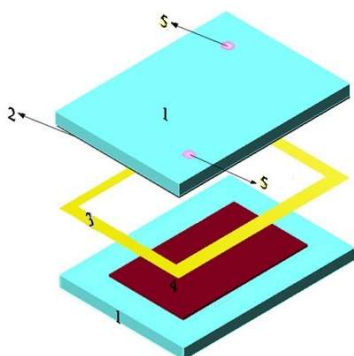


Figura 2 - Esquema de montagem de uma DSSC. 1) Substrato: FTO; 2) CE recoberto de platina; 3) Selante; 4) Óxido semiconductor + corante: ZnO nanoestruturado com corante adsorvido (FA) ; 5) Furos de inserção do eletrólito.

4.1 Montagem da célula solar (CS):

O FA será composto por uma lâmina de vidro de 3,2 mm de espessura com área de aproximadamente de (15 x 25) mm ou (20 x 30) mm. A lâmina utilizada como substrato, será adquirida com tendo uma das faces recoberta por uma fina camada de oxido de estanho dopado com flúor (FTO) com espessura de aproximadamente de 100 nm com resistividade aproximada de 15 ohms/□. Sobre esta superfície da lâmina será crescida uma camada semente, com área de 25 mm², pela técnica adsorção e reação de camadas de íons sucessivas. Este processo garantirá uma cobertura total da área desejada. Em seguida, por meio de deposição por banho químico, será crescida uma nanoestrutura de ZnO com aproximadamente 10 µm de espessura. A morfologia desta estrutura poderá ser controlada pelos seguintes parâmetros: espécie química da solução; temperatura, pH e tempo de permanência.

Para CE será utilizado o mesmo substrato do FA. Porem, faz-se necessário recobri-lo com uma fina camada platina para aumentar a eficiência de captação de elétrons. A aplicação desta camada será feita por meio de um aerógrafo.

A adsorção do corante ao óxido semiconductor será realizada por meio de imersão do FA em solução com concentração conhecida, por tempo determinado. O corante é parte fundamental deste tipo de CS, sendo várias substancias já testadas. O corante mais utilizado na literatura é o N719 o qual

pretendemos utilizar.

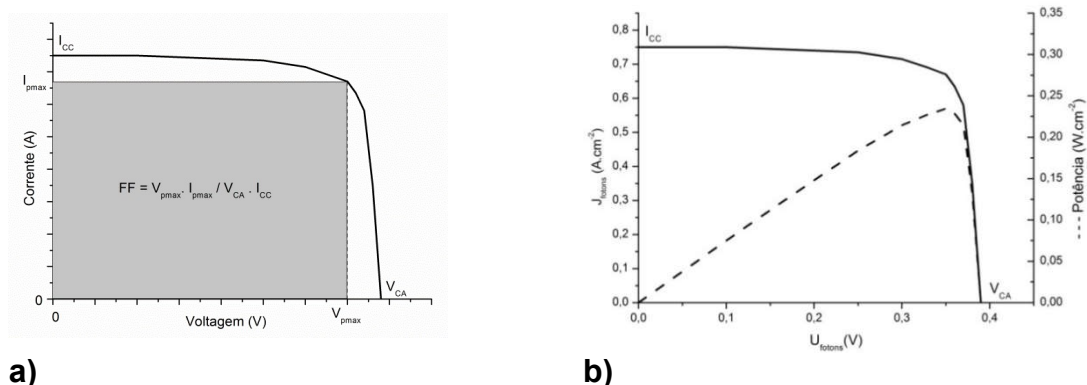
O eletrólito será a "conexão elétrica" entre o CE e FA, sendo este depositado entre os eletrodos quando da união dos mesmos ou introduzido por capilaridade por furos situados no contraeletrodo. Na literatura são encontradas diversas composições com o par I^-/I_3^- , pretendemos utilizar uma solução contendo: LiI , I_2 , 1,2 dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPII), 4-*tert*-butylpyridine em acetonitrila.

Na montagem da célula o fotoanodo e contraeletrodo estarão espelhados (dispostos um de frente para o outro) de forma diametralmente afastados para permitir uma área livre para os terminais elétricos de aproximadamente 5 mm. Será necessário a colocação de espaçadores nas bordas com espessura de 60 μm e largura de 1mm a 3 mm, para garantir a isolamento elétrica entre os eletrodos e ao mesmo tempo manter o eletrólito confinado. Esta montagem será mantida mecanicamente estável aplicando-se adesivo ao redor na borda externa da DSSC.

As conexões elétricas para caracterização será a área deixada como explicado no parágrafo anterior, permitindo conexão de garras elétricas tipo jacaré ou aplicação de fio condutor aderido com cola condutora.

4.2 Caracterização da CS:

Para caracterizar as CS serão feitas medidas da corrente x tensão (I-V), Fig. 3a e Fig. 3b, sobre iluminação que simula a radiação solar com potência de $1000 W/m^2$ e espectro de irradiação simulando a camada de ar de 1,5 global (AM 1.5 G). Sobre esta mesma condição mediremos a corrente de curto-circuito e tensão em circuito aberto. Estas medidas serão feitas usando-se potenciostato com software dedicado. As condições para a realização destas medidas estão estabelecidas no conjunto de normas EM 60904-X (X= 1 a 10).



a) **b)**
Figura 3: Curvas das grandezas elétricas características de uma CS iluminada. a) Curva corrente (A) versus tensão (V) quando analisada empregando a norma EM 60904-3-1993; b) Curva Corrente normalizada pela área da CS iluminada, ou seja, a densidade de corrente - J_{fotons} (A.cm⁻²) versus a tensão - U_{fotons} (V) medida e; curva da potencia normalizada pela área da CS iluminada (W.cm⁻²) versus tensão medida.

Na Fig. 3a pode-se notar vários termos indicados, onde:

1. V_{CA} : é a tensão em circuito aberto, onde o valor da tensão aplicada é a tensão necessária para que não ocorra circulação de corrente através célula, de maneira que todos os elétrons ejetados do corante serão direcionados aos centros de recombinação. Este valor está associado ao nível de Fermi do semiconductor e ao potencial de Nernst do par redox. Assim, seu comportamento está ligado a homogeneidade da densidade de luz nos poros [49];
2. I_{CC} : é a corrente de curto circuito que circula pela célula quando a tensão aplicada aos terminais é nula, ou seja, a tensão aplicada aos terminais anula a tensão gerada pela CS. Este parâmetro está relacionado à injeção e ao transporte eletrônico dentro do filme semiconductor. Consequentemente, a quantidade de corante adsorvido, a morfologia e a quantidade de sítios de recombinação necessitam ser otimizados para se obter a melhor eficiência [49];
3. V_{pmax} : é o valor da tensão gerada pela CS onde a potencia máxima encontrada;
4. I_{pmax} : é o valor de corrente gerada pela CS onde a potencia máxima é encontrada.

A potência da célula pode ser calculada para cada ponto da curva pela equação: $P = V \times I$, observado na Fig. 3a. A partir dos valores de V_{pmax} e I_{pmax} é possível definir o fator de forma (FF), onde a potência é máxima ($P_{máx}$), pela equação:

$$FF = \frac{V_{pmax} \cdot I_{pmax}}{V_{CA} \cdot I_{CC}}$$

O valor do FF calculado está compreendido entre 0 (zero) e 1 (um), descrevendo a forma da curva $I \times V$; quanto mais próximo de 1 mais retangular será a curva indicando melhor performance da CS. O FF é influenciado diretamente pelas resistências internas na CS, tais como: a resistência da FTO ou ITO, do fotoanodo, do eletrólito e do contraeletrodo. Portanto, mantendo-se a resistência do fotoanodo baixa ou constante, este parâmetro deverá apresentar um valor constante [49]. Valores baixos encontrados no FF podem ser atribuído a recombinação de cargas na interface entre o ZnO e o eletrólito e o 'photoshunt' [50].

Para estudar o comportamento elétrico da célula solar são usados modelos de circuitos distintos: corrente contínua (CC) e corrente alternada (CA), o que equivale estudar o comportamento estático e dinâmico respectivamente.

1. dentro do filme semiconductor. Consequentemente, a quantidade de corante adsorvido, a morfologia e a quantidade de sítios de recombinação necessitam ser otimizados para se obter a melhor eficiência [49];

2. V_{pmax} : é o valor da tensão gerada pela CS onde a potencia máxima encontrada;
3. I_{pmax} : é o valor de corrente gerada pela CS onde a potencia máxima é encontrada.

A potência da célula pode ser calculada para cada ponto da curva pela equação: $P = V \times I$, observado na Fig. 3a. A partir dos valores de V_{pmax} e I_{pmax} é possível definir o fator de forma (FF), onde a potência é máxima ($P_{máx}$), pela equação:

$$FF = \frac{V_{pmax} \cdot I_{pmax}}{V_{CA} \cdot I_{CC}}$$

O valor do FF calculado está compreendido entre 0 (zero) e 1 (um), descrevendo a forma da curva $I \times V$; quanto mais próximo de 1 mais retangular será a curva indicando melhor performance da CS. O FF é influenciado diretamente pelas resistências internas na CS, tais como: a resistência da FTO ou ITO, do fotoanodo, do eletrólito e do contraeletrodo. Portanto, mantendo-se a resistência do fotoanodo baixa ou constante, este parâmetro deverá apresentar um valor constante [49]. Valores baixos encontrados no FF podem ser atribuído a recombinação de cargas na interface entre o ZnO e o eletrólito e o 'photoshunt' [50].

Para estudar o comportamento elétrico da célula solar são usados modelos de circuitos distintos: corrente contínua (CC) e corrente alternada (CA), o que equivale estudar o comportamento estático e dinâmico respectivamente.

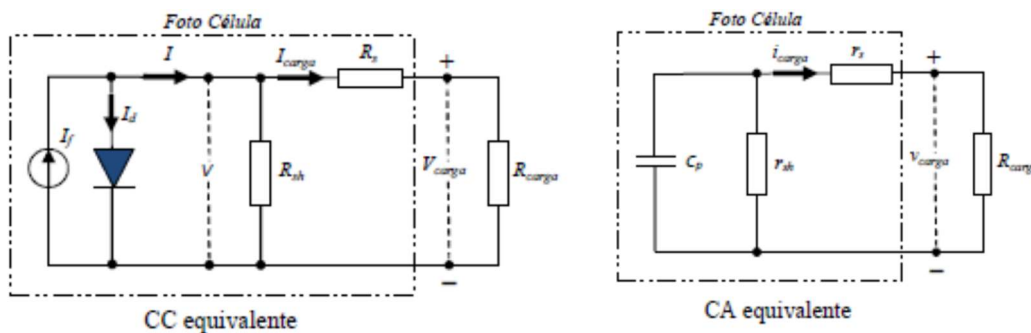


Figura 4: A área tracejada mostra o circuito equivalente para o estudo em corrente contínua de uma CS, onde: I_f = corrente fotogerada; I_d = corrente gerada no escuro (sem iluminação), também conhecida como corrente no escuro; $I = I_f - I_d$, que equivale a corrente total gerada pela CS; V = diferença de potencial gerada pela CS; R_{sh} = resistividade intrínseca devido a perdas internas; R_s = resistividade inerente aos condutores e terminais internos à CS; $I_{carga} = V_{carga} / (R_s + R_{carga})$, que equivale ao consumo total ao se aplicar uma carga ao circuito da CS.

O modelo equivalente para o estudo do comportamento estático (CC equivalente, Fig. 4), é composto por: uma fonte de corrente (I_f), uma junção de diodo PN (I_d) e, um resistor shunt (R_{sh}) conectados em paralelo e em série com

um resistor (R_s). Este circuito é acoplado externamente por terminais a uma carga (R_{carga}). O gerador I_f equivale a conversão dos fótons, com energia $h\nu$, em corrente elétrica. A corrente I_d equivale a corrente gerada pelo dispositivo devido aos portadores gerados termicamente (portadores minoritários), essa corrente é chamada de corrente no escuro. Por I_d ser uma perda, o sentido da corrente será contrário ao do gerador I_f , por isto, a corrente total da célula solar será: $I = -I_d + I_f$. O resistor R_s equivale a resistividade total da célula, resistividade esta provinda dos condutores e terminais internos da mesma. Baixos valores de R_s conferem uma melhor eficiência de conversão. O resistor R_{sh} responde pelas correntes parasitas, tais como: correntes de recombinação internas e correntes de fuga em torno da borda dos dispositivos. Neste caso, um valor maior R_{sh} equivale a um aumento da eficiência, indicando que as correntes de fuga estão reduzidas.

Para o estudo do comportamento dinâmico (CA equivalente, Fig. 4) o modelo equivalente é composto por: um capacitor (C_p) ligado em paralelo com um resistor (r_p) e ambos ligados em série com um resistor (r_s). Este circuito é acoplado externamente por terminais a uma carga. O valor da capacitância C_p é estudado por meio de dois capacitores em paralelo que são referentes: a capacitância de transição (C_t) e a capacitância de difusão (C_f). Estes valores C_t e C_f são dependentes da tensão aplicada que, no caso, é a tensão gerada pela célula solar. Além disso, o valor da capacitância C_p depende da frequência do sinal gerado. O resistor r_p em combinação com R_{sh} exibe um comportamento dinâmico (R_d) que depende da amplitude da tensão gerada. O estudo deste modelo mostra que com aumento da R_{sh} equivale dizer que a eficiência da CS foi melhorada, indicando que as correntes de fuga foram reduzida.

5. Resultado Preliminar

O grupo do Laboratório de Fotoquímica Inorgânica e Conversão de Energia do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em colaboração, realizou os testes de adsorção do corante ao óxido semiconductor para averiguar a possibilidades real dos fotoanodos obtidos no âmbito do projeto FAPESP: "Obtenção de Nanoeletrodos de ZnO" a serem utilizados em células solares. Estes testes mostraram que há boa adsorção do corante ao óxido semiconductor de ZnO com nanoestruturas do tipo *nanorods* sendo esta adsorção uma das principais características necessária para a aplicação em células solares. Este resultado nos permite afirmar que a montagem das células, objetivo deste projeto, permitirá avaliar a eficiência de conversão dos fotoanodos a serem estudados.

6. Contribuições.

Os resultados do estudo a ser realizado neste projeto permitirão a fabricação de fotoanodos com maior mobilidade do elétron na estrutura. Espera-se obter uma camada semente que atue como camada bloqueadora e promova o crescimento de uma nanoestrutura de alta mobilidade eletrônica,

grande área superficial e de captação de fótons. Desta maneira, futuramente, os fotoanodos otimizados permitirão estudos para determinação de corantes e eletrólitos de promovam, ainda mais, o aumento da eficiência.

7. Cronograma de atividades.

Tabela 2 - Cronograma de execução:

Período de tempo (unidade 6 meses)	1º	2º	3º	4º
<i>Aquisição dos materiais</i>	X		X	
<i>Preparação dos fotoanodos com diferentes morfologias</i>		X	X	X
<i>Caracterização física e estrutural dos fotoanodos</i>		X	X	X
<i>Montagem das células solares padronizadas</i>			X	X
<i>Caracterização elétrica das células solares</i>			X	X
<i>Elaboração de artigos científicos</i>				X
<i>Preparação do relatório final</i>				X

8. Participantes

Responsável: Dr. Eguiberto Galego

Colaboradora: Dra. Marilene Morelli Serna

Colaborador: Dr. Rubens Nunes de Faria Junior

Aluna mestrado: Paula Maria da Silva

Referências Bibliográficas:

[1] Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2015 – ano base 2014, Ministério de Minas e Energia, URL: <http://www.epe.gov.br>, 2015.

[2] Cadernos Temáticos ANEEL – Micro e Minigeração Distribuída, Sistema de Compensação de Energia Elétrica, A265m, CDU: 621.311, 2014.

[3] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg

[4] House *et al.* *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, 32-45, 2015.

[5] Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem.Rev.*, 110, 6595-6663, 2010.

[5] Anta, J.A.; Guillém, E.; Tena-Zaera, R. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 11413-11425, 2012.

[7] Thavasi, V.; Renugopalakrishnan, V.; Ramakrishna, S. *Materials Science and Engineering R*, 63, 81-99, 2009.

7. Cronograma de atividades.

Tabela 2 - Cronograma de execução:

Período de tempo (unidade 6 meses)	1º	2º	3º	4º
<i>Aquisição dos materiais</i>	X		X	
<i>Preparação dos fotoanodos com diferentes morfologias</i>		X	X	X
<i>Caracterização física e estrutural dos fotoanodos</i>		X	X	X
<i>Montagem das células solares padronizadas</i>			X	X
<i>Caracterização elétrica das células solares</i>			X	X
<i>Elaboração de artigos científicos</i>				X
<i>Preparação do relatório final</i>				X

8. Participantes

Responsável: Dr. Eguiberto Galego

Colaboradora: Dra. Marilene Morelli Serna

Colaborador: Dr. Rubens Nunes de Faria Junior

Aluna mestrado: Paula Maria da Silva

Referências Bibliográficas:

- [1] Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2015 – ano base 2014, Ministério de Minas e Energia, URL: <http://www.epe.gov.br>, 2015.
- [2] Cadernos Temáticos ANEEL – Micro e Minigeração Distribuída, Sistema de Compensação de Energia Elétrica, A265m, CDU: 621.311, 2014.
- [3] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [4] House *et al.* *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, 32-45, 2015.
- [5] Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem.Rev.*, 110, 6595-6663, 2010.
- [5] Anta, J.A.; Guillém, E.; Tena-Zaera, R. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 11413-11425, 2012.
- [7] Thavasi, V.; Renugopalakrishnan, V.; Ramakrishna, S. *Materials Science and Engineering R*, 63, 81-99, 2009.
- [8] Ferber, J.; Luther, J. *J.Phys.Chem.*, 105, 4895-4903, 2001.
- [9] Hara, K.; Horiguchi, T.; Kinoshita, T.; Sayama K.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 64, 115-134, 2000.
- [10] Kay, A.; Grätzel, M. *Chem.Mater.*, 14, 2930-2935, 2002.
- [11] Wijeratne, K.; Akilavasan, J.; Thelakkat, M.; Bandara, J. *Electrochimica Acta*, 72, 192-198, 2012.
- [12] Ardo, S.; Meyer, G.J. *Chemical Society Reviews*, 38, 11-164, 2009.

- [13] Yoshida, T. *et al*, *Advanced Functional, Materials*, 19, 17-43, 2009.
- [14] Giannoulli, M.; Fakis, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 226, 42-50, 2011.
- [15] Desai, U.V.; Xu, C.; Wu, J.; Gao, D. *Nanotechnology*, 23, 205401 (6pp), 2012.
- [16] Jiang, D.; Hao, Y.; Shen, R.; Ghazarian, S.; Ramos, A.; Zhou, F. *Applied Materials & Interfaces*, 5, 11906-11912, 2013.
- [17] Kanmani, S.S.; Ramachandran, K.; Umopathy, S. *International Journal of Photoenergy*, article ID 267824 (8pp), 2012.
- [18] Selk, Y.; Minnermann, M.; Oekermann, T.; Wark, M.; Caro, J. *Journal of applied Electrochemistry*, 41, 445-452, 2011.
- [19] Xiao, Y.; Wu, J.; Lin, J-Y.; Yeu, G.; Lin, J.; Huang, M.; Lan, Z.; Fan, L. *Journal of Power Sources*, 241, 373-378, 2013.
- [20] Yoon, J.; Kang, D.; Won, J.; Park, J-Y.; Kang, Y.S. *Journal of power Sources*, 201, 395-401, 2011.
- [21] Benedetti, J.; Freitas, F.S.; Fernandes, F.C.; Gonçalves, A.S.; Magalhães, A.; Nogueira, A.F. *Ionics*, 21, 1771-1780, 2015.
- [22] Feldt, S.M.; Gibson, E.A.; Wang, G.; Fabregat, G.; Bolschloo, G.; Hagfeldt, A. *Pollyedron*, 82, 154-157, 2014.
- [23] Benedetti, J.E.; Côrrea, A.A.; Carmello, M.; Almeida, L.C.P.; Gonçalves, A.S.; Nogueira, *Journal of Power Sources*, 208, 263-270, 2012.
- [24] Kavan, L.; Yum, J-H.; Grätzel, M. *Phys. Status Solid B*, 250, 2643-2648, 2013.
- [25] Ma, X.; Yue, G.; Wu, J.; Lan, Z. *Nanoscale Research Letters*, 10:326, 2015.
- [26] Oliveira, M.C. *et al*. *Journal of Nanomaterials*, ID:719260 (9pp), 2015.
- [27] Patrocínio, A.O.T.; Paterno, L.G. Iha, N.Y.M. *Journal of Photochemistry and Phobiology A: Chemistry*, 205, 23-27, 2009.
- [28] Paula, L.F.; Amaral, R.C.; Iha, N.Y.M.; Paniago, R.M.; Machado, A.E.H.; Patrocínio, A.O.T. *RSC Advances*, 4, 10310-10316, 2014.
- [29] Zanoni, K.P.S.; Amaral, R.C.; Iha, N.Y.M. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 10421-10428, 2014.
- [30] Mathew, S. *et al*. *Nature Chemistry*, 6, 242-247, 2014.
- [31] Memarian, N.; Concina, I.; Braga, A.; Rozati, S.M.; Vomiero, A.; Sberveglieri, G. *Angewandte Chemie*, 50, 12321-12325, 2011.
- [32] Xu, C.; Wu, J.; Desai, U.V.; Gao, D. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 8122-8125, 2011.
- [33] He, Y.; Hu, J.; Xie, Y. *Chem. Commun.*, 51, 16229-16232, 2015.
- [34] Ganesh, Y. *et al*. *Dalton Transactions*, 43, 11305-11-308, 2014.

- [35] Chen, L-Y.; Yin, Y-T. *RSC Advances*, 3, 8480-8488, 2013.
- [36] Zheng, Y-Z.; Zhao, J-X.; Bi, S-Q.; Tao, X.; Huang, M.; Chen, J-F. *Electrochimica Acta*, 157, 258-265, 2015.
- [37] Saito, M.; Fujihara, S. *Energy & Environmental Science*, DOI:10.1039/b806096g, 2008.
- [38] Chen, W.; Qiu, Y.; Zhong, Y.; Wong, K.S. Yang, S. *J. Phys. Chem. A*, 114, 3127-3138, 2010.
- [39] Park, K.; Zhang, Q.; Garcia, B.B.; Zhou, X.; Jeong, Y-H. Cao, G. *Advanced Materials*, 22, 2329-2332, 2010.
- [40] Zhang, Q.; Dandenerau, C.S.; Candelaria, S.; Liu, D.; Garcia, B.B.; Zhou, X.; Jeong, Y-H.; Cao, G. *Chemistry of Materials*, 22, 2427-2433, 2010.
- [41] Lin, C-Y.; Lai, Y-H.; Chen, J-G.; Kung, C-W.; Vittal, R.; Ho, K-C. *Energy & environmental Science*, 4, 3448-3455, 2011.
- [42] Krishnapriya, R.; Praneetha, S.; Murugan, V. *CrystEngComm*, 17, 8353-8367, 2015.
- [43] Selopal, G.S.; Memarian, N.; Milan, R.; Concina, I.; Sberveglieri, G.; Vomiero, A. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 11236-11244, 2014.
- [44] Sheng, X.; Zhai, J.; Jiang, L.; Zhu, D. *Applied Physics A*, 96, 473-479, 2009.
- [45] Ambade, S.B.; Mane, R.S.; Han, S-H.; Lee, S-H.; Sung, M-M.; Joo, O-S. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 22, 366-369, 2011.
- [46] Zhang, Q.; Chou, T.C.; Russo, B.; Jenekhe, S.A.; Cao, G. *Angew. Chem. Int.*, 47, 2402-2406, 2008.
- [47] Cheng, H-M.; Hsieh, W-F. *Energy & Environmental Science*, 3, 442-447, 2010.
- [48] Ueno, S.; Fujihara, S. *Electrochimica Acta*, 56, 2906-2913, 2011.
- [49] Chiu, W-H.; Lee, C-H.; Cheng, H-M.; Lin, H-F.; Liao, S-C.; Wu, J-M.; Hsieh, W-F. *Energy & Environmental Science*, 2, 694-698, 2009.
- [50] Xu, F.; Dai, M.; Lu, Y.; Sun, L. *J. Phys. Chem C*, 114, 2776-2782, 2010.
- [51] Ranga Rao, A.; Dutta, V. *Nanotechnology*, 19, 445712-(9pp), 2008.
- [52] Chen, Y-J.; Chang, Y-C.; Lin, L-Y.; Chang, W-C.; Chang, S-M. *Electrochimica Acta*, 178, 414-419, 2015.
- [53] Chang, J.; Ahmed, R.; Wang, H.; Liu, H.; Li, R.; Wang, P.; Waclawik, E.R. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 13836-13844, 2013.
- [54] Chauchan, R.; Shinde, M.; Kumar, A.; Gosavi, S.; Amalnerkar, D.P. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 201-208, 2016.
- [55] Wang, L.; Ma, C.; Ru, X.; Guo, Z.; Wu, D.; Zhang, S.; Yu, G.; Hu, Y.; Wang, J. *Journal of alloys and Compounds*, 647, 57-62, 2015.

- [56] Yodyingyong, S.; Zhang, Q.; Park, K.; Dandeneau, C.S.; Zhou, X.; Triampo, D.; Cao, G. *Applied Physics Letter*, 96, 073115-, 2010.
- [57] Guérin, V-M.; Pauporté, T. *Energy & Environmental Science*, 4, 2971-2979, 2011.
- [58] Pérez-Hernández, G.; Veja-Poot, A.; Pérez-Juárez, I.; Camacho, J.M.; Arés, O.; Rejón, V.; Peña, J.L.; Oskam, G. *Solar Energy Materials & Solar Cell*, 100, 21-26, 2012.
- [59] Ilyassov, B.; Ibrayev, N.; Nuraje, N. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 885-889, 2015
- [60] Galego, E.; Serna, M.M.; Ramanathan, L.V. *Technical Proceedings of the 2013 Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech, Washington, Vol.3, 509-512, 2013*
- [61] Nicolau, Y.F. *Applications of Surface Science*, 22/23, 1061-1074, 1985.

03.07 - Obtenção e Caracterização Estrutural, Morfológica e Fotocatalítica de Filmes Nanoestruturados de TiO₂ Dopados com Enxofre

Responsável: Dr^a. Marina Fuser Pillis

1. Introdução

A água, uma substância essencial para a existência de vida na Terra, tem sido poluída por substâncias orgânicas recalcitrantes, tais como corantes orgânicos, pesticidas e antibióticos, os quais afetam seriamente a qualidade dos recursos hídricos e, conseqüentemente, a saúde humana (1). Produtos químicos orgânicos estão presentes como poluentes em efluentes industriais, como os gerados nas indústrias de couro e nas têxteis (2,3), bem como no setor doméstico, e devem ser removidos ou destruídos antes de serem lançados para o meio ambiente (4). Os métodos convencionais de tratamento de resíduos como precipitação química, adsorção por carvão ativado, e processos de troca iônica podem remover efetivamente compostos orgânicos da água contaminada (5). Entretanto, os contaminantes são transferidos de uma fase a outra, e tratamentos posteriores são ainda necessários. Em muitos casos, a biodegradação do composto é lenta e não é capaz de remover esses produtos de degradação (6).

Desde que a decomposição da água induzida pela luz em eletrodos de TiO₂ foi reportada por Fujishima e Honda (7) em 1972, fotocatalisadores à base de semicondutores têm sido alvo de muitas pesquisas (8). TiO₂ nanocristalino tem sido utilizado em várias áreas, incluindo plantas fotovoltaicas (9), sensores (10), catalisador na degradação de poluentes (11-13) e redução de CO₂ para geração de combustível (14). O dióxido de titânio é um semicondutor transparente, apresenta excelente atividade fotocatalítica, estabilidade química, ausência de toxicidade, boas propriedades optoeletrônicas, e custo relativamente baixo (10,11). TiO₂ é um fotocatalisador que necessita radiação UV abaixo de 365 nm para ser excitado (8,15). O desenvolvimento de fotocatalisadores que apresentem alta reatividade sob luz visível ($\lambda > 400$ nm)

permitirá o uso da principal região do espectro solar, e mesmo da iluminação pobre de interiores (8,16). Assim, torna-se de grande importância desenvolver fotocatalisadores que possam ser usados tanto sob irradiação UV ($290 < \lambda < 400\text{nm}$), quanto sob luz visível ($400 < \lambda < 700\text{nm}$), para aumentar a eficiência fotocatalítica (17,18). Para aplicações em fotocatalise, a energia de band gap do semiconductor é um ponto crítico. Muitos esforços têm sido feitos nos últimos anos para estender a borda de absorção do TiO_2 e tornar possível sua utilização mediante excitação pela luz visível (15,19), e para reduzir a velocidade de recombinação entre elétrons fotoexcitados e buracos no TiO_2 (19). Um dos métodos para obter uma resposta no visível é reduzir o band gap, inserindo níveis eletrônicos intermediários. Estes níveis podem ser obtidos pela criação de defeitos, ou seja, lacunas de oxigênio (TiO_{2-x}) ou átomos intersticiais ou substitucionais (dopagem aniônica ou catiônica) (20).

Dentre os elementos químicos não-metálicos testados em dopagens, nitrogênio (18,20,21) é o mais estudado; entretanto, S (19,21,22), C (15,21) e B (23) também apresentaram bons resultados. Foi reportado (8) que a energia de band gap do TiO_2 poderia ser diminuída por dopagem com ânions devido à mistura dos estados p do ânion dopante (N, S, C) com os estados O_{2p} do TiO_2 , o que poderia deslocar a borda da banda de valência para cima.

Vários trabalhos sobre dopagem de TiO_2 por cátions de não-metals foram publicados. Ohno et al. (24,25) reportaram que pós de TiO_2 dopados com cátions S absorveram luz visível melhor que N, C e que TiO_2 dopado com ânions de S. Os pós dopados com cátions S apresentaram atividade fotocatalítica sob luz visível. Os autores demonstraram que a substituição de Ti^{4+} por S^{4+} foi responsável pela absorbância em luz visível. Liu e Chen (22) relataram que cátions S^{+6} foram incorporados no TiO_2 de forma homogênea, e substituíram Ti^{+4} no reticulado cristalino. A dopagem com S proporcionou a formação de uma nova banda acima da banda de valência, diminuindo o band gap do TiO_2 e proporcionando uma segunda borda de absorção na região do visível. Umebaiashi et al. (26) sintetizaram TiO_2 rutilo dopado com S usando implantação iônica. Os resultados indicaram que o enxofre entra no reticulado do TiO_2 ocupando sítios aniônicos, ou seja, ocupa a posição do oxigênio no reticulado. Bayati et al. (19) estudaram a síntese de TiO_2 dopado com S pelo processo de oxidação por micro-arco e observaram que ions S^{+4} e S^{+6} substituem Ti^{4+} no reticulado do TiO_2 . A borda de absorção dos filmes dopados se desloca para comprimentos de onda significativamente maiores quando comparados ao TiO_2 não dopado.

Dentre os métodos mais modernos de preparação de filmes finos destaca-se o processo CVD. A deposição química em fase vapor é um processo de síntese no qual os constituintes químicos reagem na fase vapor próximo ou sobre o substrato aquecido para formar um depósito sólido. A temperatura do substrato é responsável por fornecer a energia de ativação necessária para induzir a reação química. MOCVD é uma área específica de CVD, e aparece como uma técnica capaz de produzir filmes altamente texturizados, e para crescimento epitaxial de filmes dielétricos. A técnica oferece ainda bom controle da estequiometria e da espessura, uniformidade na deposição e possibilidade de recobrimento de substratos com geometria complexa (27). A técnica MOCVD emprega precursores organometálicos, ou seja, moléculas que contêm ligações metal-carbono. Estes compostos permitem diminuir a temperatura de

crescimento, pois são pirolisados a temperaturas mais baixas, aumentando assim a gama de substratos utilizáveis (28).

2. Objetivos

Esta pesquisa tem por objetivos obter filmes finos nanoestruturados de TiO_2 dopados ou não com enxofre, utilizando a técnica MOCVD; estudar as variáveis de processo, e o efeito da dopagem com vários teores de enxofre sobre a morfologia, as propriedades estruturais, e a atividade fotocatalítica dos filmes sob luz UV e visível; contribuir para o entendimento de como esses dopantes influenciam o processo fotocatalítico, e formar recursos humanos com conhecimentos avançados em propriedades das superfícies, em especial em fotocatalise, por meio da orientação de alunos de iniciação científica, mestrado e doutorado.

3. Metodologia

Serão utilizados substratos de borossilicato comercial (alternativa de baixo custo) e silício monocristalino.

Os filmes de TiO_2 serão obtidos pela técnica MOCVD. As variáveis de processo como temperatura, tempo e pressão de deposição, além de fração molar dos reagentes que serão utilizadas foram definidas de acordo com a experiência do grupo, sendo que para o crescimento de TiO_2 os melhores parâmetros são: fluxo do gás de arraste 0,5 slm, fluxo do gás vetor 0,5 slm, temperatura da fonte 38-39 °C, pressão no reator 50 mbar. A temperatura de crescimento será de 400 °C, e o tempo será determinado de acordo com as espessuras objetivadas. Tetraisopropóxido de titânio (TTiP), com pureza de 99,999% será utilizado como fonte tanto de titânio quanto de oxigênio.

A dopagem dos filmes de TiO_2 com enxofre se dará em forno de atmosfera controlada, por meio do aquecimento a $50 < T < 150^\circ\text{C}$ em uma mistura $\text{H}_2/2\%v$ H_2S por períodos a serem determinados. Estudos sistemáticos, seguidos das análises pertinentes, serão conduzidos para determinação das condições de dopagem.

Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo, e microscopia de força atômica serão utilizadas para caracterização da morfologia, rugosidade e tamanho de grãos dos filmes. A técnica de difração de raios-X será utilizada para a identificação das fases presentes, e determinação de tamanho de cristalito. Por meio da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) serão estudadas as energias de ligação entre os átomos, e a composição química do filme (teor de dopantes adicionado aos filmes e formação ou não de novos compostos).

Os testes de fotocatalise serão realizados em luz UV e visível. O poluente modelo será alaranjado de metila. A atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 será avaliada por meio da análise da degradação do corante, através das medidas de concentração em função do tempo de exposição por espectrofotometria.

Embora estudos envolvendo a atividade fotocatalítica do TiO₂ estejam sendo realizados há tempos, ainda não foi encontrada uma solução satisfatória para que os filmes apresentem atividade fotocatalítica apropriada no espectro UV-Vis. Esta pesquisa pretende, por meio do uso de dopagem jogar mais luz e obter mais dados experimentais que possam contribuir, tanto para a melhoria da atividade fotocatalítica de filmes de TiO₂, quanto para um melhor entendimento do efeito de dopantes no processo fotocatalítico e de como estes atuam.

4. Cronograma

Encontra-se na Tabela II o cronograma de desenvolvimento do projeto, de acordo com as atividades:

- A - Aquisição de materiais de consumo e adequação do laboratório para os experimentos;
- B - Deposição de filmes de TiO₂ e dopagem dos filmes;
- C - Caracterização dos filmes;
- D - Correlacionar o teor de dopante incorporado aos filmes às propriedades;
- E - Confecção de relatórios, artigos para congressos e revistas especializadas.

Tabela II: Cronograma de Atividades

Atividade	Trimestre			
	1º	2º	3º	4º
A	X	X		
B	X	X		X
C		X	X	
D			X	X
E			X	X

5. Equipe

Dra. Cecília C.G.Silva
 Dr. Eurico Felix Pieretti
 Bel. Olandir Vercino Correa
 Eduardo Cesar de Oliveira (ME)
 MSc. Cesar R.K.Santaella (DO)
 Rodrigo T. Bento (ME)
 MSc. Margarida Szurkalo (DO)
 Leandro da Silva Oliveira (ME)
 Odilon de Moraes Junior (ME)
 Tatyana Christina Faccin Borazanian (ME)
 Samuel Cotinho (IC)

Parcerias estabelecidas

Universidade Federal do ABC
 Universidade Federal de Pernambuco

6. Infraestrutura

O CCTM dispõe de muitos dos equipamentos necessários à execução do projeto, a saber: equipamento MOCVD e forno tubular para crescimento e dopagem dos filmes, espectrofotômetro UV-Vis, difratômetro de raios X, microscópio de força atômica, e microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo. Análises por XPS disponível na UFABC.

7. Referências bibliográficas

- 1 Li, D.; Zheng, H.; Wang, Q.; Wang, X.; Jiang, W.; Zhang, Z.; Yang, Y. *Separation and Purification Technology* 123 (2014) 130–138.
- 2 Josephine, G.A.S.; Nisha, U.M.; Meenakshi, G.; Sivasamy, A. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 121 (2015) 67-72.
- 3 Cervantes, T.N.M.; Zaia, D.A.M; Santana, H. *Química Nova* 32: 9 (2009) 2423-2428.
- 4 Watson, S.S.; Beydoun, D.; Scott, J.A.; Amal, R. *Chemical Engineering Journal* 95 (2003) 213–220.
- 5 Padmanabhan, P.V.A; Sreekumar, K.P.; Thiyagarajan, T.K.; Satpute, R.U.; Bhanumurthy, K.; Sengupta, P.; Dey, G.K.; Warriar, K.G.K. *Vacuum* 80 (2006) 1252-1255.
- 6 Fakhouri, H.; Pulpytel, J.; Smith, W.; Zolfaghari, A.; Mortaheb, H.; Meshkini, F.; Jafari, R.; Sutter, E.; Arefi-Khonsari, F. *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (2014) 12-21.
- 7 Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* 238 (1972) 37-38.
- 8 Asahi, R.; Morikawa, T; Ohwaki, T; Aoki, K.; Taga, Y. *Science* 293 (2001) 269-271.
- 9 Xu, J.; Wang, G.; Fan, J.; Liu, B.; Cao, S.; Yu, J. *Journal of Power Sources* 274 (2015) 77-84.
- 10 Lu, C.; Chen, Z. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 140 (2009) 109-115.
- 11 Wen, J.; Li, X.; Liu, W.; Fang, Y.; Xie, J.; Xu, Y. *Chinese Journal of Catalysis* 36 (2015) 2049-2070.
- 12 Banerjee, S.; Dionysiou, D.D.; Pillai, S.C. *Applied Catalysis B: Environmental* 176-177 (2015) 396-428.
- 13 Arcadipane, E.; Sanz, R.; Miritello, M.; Impellizzeri, G.; Grimaldi, M.G.; Privitera, V.; Romano, L. *Materials Science in Semiconductor Processing* 42 (2016) 24-27.
- 14 Ma, Y.; Wang, X.; Jia, Y.; Chen, X.; Han, H.; Li, C. *Chemical Reviews*. 114 (2014) 9987-10043.
- 15 Noimark, S.; Dunnill, C.W.; Parkin, I.P. *Advanced Drug Delivery Reviews* 65 (2013) 570-580.
- 16 Zaleska, A. *Recent Patents on Engeneering* 2 (2008) 157-164.
- 17 Yao, N.; Wu, C.; Jia, L.; Han, S.; Chi, B.; Pu, J.; Jian, L. *Ceramics International* 38 (2012) 1671-1675.
- 18 He, Z.; Que, W.; He, Y.; Hu, J.; Chen, J.; Javed, H.M.A.; Ji, Y.; Li, X.; Fei, D. *Ceramics International* 39 (2013) 5545-5552.
- 19 Bayati, M.R.; Moshfegh, A.Z.; Golestani-Fard, F. *Applied Catalysis A: General*, v. 389, p. 60-67, 2010.
- 20 Sarantopoulos, C.; Gleizes, A.N.; Maury, F. *Thin Solid Films* 518 (2009) 1299-1303.
- 21 Reddy, K.M.; Baruwati, B.; Jayalakshmi, M.; Rao, M.M.; Manorama, S.V. *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 3352-3358.

- 22 Liu, S.; Chen, X. *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 48-55.
- 23 Lu, N.; Zhao, H.; Li, J.; Quan, X.; Chen, S. *Separation and Purification Technology* 62 (2008) 668-673.
- 24 Ohno, T.; Mitsui, T.; Matsumura, M. *Chemistry Letters* 32:4 (2003) 364-365.
- 25 Ohno, T.; Akiyoshi, M.; Umebayashi, T.; Asai, K.; Mitsui, T.; Matsumura, M. *Applied Catalysis A: General* 265 (2004) 115-121.
- 26 Umebayashi, T.; Yamakata, A.; Yamamoto, S.; Miyashita, A.; Tanaka, S.; Sumita, T.; Asai, K. *Journal of Applied Physics* 93 (2003) 5156-5160.
27. Fabreguette, F. *Caracterisation de couches minces et de multicouches nanometriques a base d'oxynitride de titane elaborees par LP-MOCVD*. Tese...Universidade da Borgonha, Dijon, 2000.
28. Padeletti, G.; Viticoli, M.; Cusma, A.; Ingo, G. M.; Santoni, A.; Loreti, S.; Minarini, C.; Viticoli, S. *Materials Science in Semiconductor Processing* v. 5 (2003) 105-114, 2003.

03.08 - Desenvolvimento de Condutores Iônicos à Base de Zircônia-Escandia para Geração de Energia

Responsável: Dr^a. Eliana Navarro dos Santos Muccillo

Resumo

Este projeto prevê a preparação e a caracterização de cerâmicas policristalinas funcionais com ênfase nos eletrólitos sólidos cerâmicos com potencial aplicação em células a combustível de óxido sólido e sensores. O objetivo principal é verificar a influência de pequenas adições de európio na composição de fases e na condutividade iônica da zircônia estabilizada com 10% mol escandia. Este eletrólito sólido reconhecidamente apresenta uma condutividade iônica que é cerca de 2,5 vezes superior àquela da zircônia estabilizada com ítria. Entretanto, a 600°C ocorre a transição de fase reversível de cúbica para romboédrica, sendo que esta fase apresenta baixa condutividade iônica. Assim, espera-se que o aditivo promova a estabilização total da fase cúbica na temperatura ambiente, sem prejuízo das demais propriedades da zircônia-escandia. Amostras compactadas serão obtidas por prensagem e sinterizadas a 1500°C. Medidas de condutividade iônica serão realizadas por espectroscopia de impedância. Espera-se, a partir dos resultados, obter estabilização total da fase cúbica na temperatura ambiente, determinar o teor do aditivo necessário para isso e valores de condutividade iônica em função da temperatura numa ampla faixa de frequência. Outro

propósito deste projeto é a formação de pessoal qualificado na área de materiais, pois o projeto contempla a participação de aluna de doutorado.

Palavras-chave: condutores iônicos, espectroscopia de impedância, aditivos, transição de fases

Introdução

Condutores de íons oxigênio formam uma classe de materiais funcionais com aplicações tecnológicas em diversas áreas incluindo sensores de espécies químicas, bombas de oxigênio, membranas permeáveis ao oxigênio e células a combustível para produção de energia [1-3].

Para essas aplicações, uma de suas propriedades mais importantes é a condutividade iônica, que é influenciada por fatores, como pureza dos materiais de partida e parâmetros de processamento, tais como: introdução de aditivos, moagem e tratamentos térmicos (calcinação, sinterização e envelhecimento), que definem a microestrutura do material sinterizado.

Idealmente um eletrólito sólido é um condutor de uma única espécie química e um isolante eletrônico. Isso significa que a concentração de defeitos iônicos deve ser muito superior à de defeitos eletrônicos.

A solução sólida de zircônia-escândio apresenta baixa condutividade eletrônica e alta estabilidade química, quando comparada aos demais condutores de íons oxigênio. Devido a essas características, este sistema passou a ser estudado para aplicações que requerem alta condutividade iônica, sendo um candidato para aplicação como eletrólito sólido em SOFC para operação a temperaturas inferiores às das zircônia-ítria, numa faixa denominada intermediária entre aproximadamente 600 a 800 °C [4-6].

Dessa forma, embora a zircônia-escândio apresente elevada condutividade elétrica, há uma limitação para a utilização deste sistema como eletrólito sólido. Se por um lado, baixas concentrações de escândio (< 10% em mol) promovem a degradação da condutividade o que diminuiria a eficiência e

o tempo de vida útil da SOFC, a maior quantidade (10 a 13% em mol) reduziria a estabilidade da célula a combustível devido à dilatação do material provocada pela transição de fase.

Ainda há grande dificuldade de se obter a fase cúbica no ScSZ com elevada estabilidade. Em composições mais elevadas de Sc_2O_3 , essa fase foi obtida apenas em condições muito específicas. Dessa forma, a transformação de fase reversível cúbica \leftrightarrow romboédrica e a estabilidade de fase dependem da composição dos óxidos constituintes, bem como do processamento empregado. Em geral, aditivos cerâmicos podem promover a estabilização parcial ou total da fase cúbica. Contudo, o efeito do aditivo em outras propriedades, como a condutividade iônica, é muito importante.

Objetivos

Para o ano de 2018 estão definidos como objetivos: 1- estudar o efeito produzido por adições de óxido de európio na transição de fase cúbica-romboédria, 2- na microestrutura e 3- nas propriedades elétricas da zircônia estabilizada com escândia.

O projeto irá envolver a participação também do colaborador (R. Muccillo) e de uma aluna de doutorado, além de uma técnica de laboratório.

Para atingir os objetivos propostos, são delimitadas as seguintes metas: 1 - preparação das diversas composições por método convencional; caracterização de fases nessas cerâmicas, 2 - estudo da transição de fases romboédrica-cúbica por calorimetria exploratória diferencial e por difração de raios X a altas temperaturas, 3 - e caracterização microestrutural e elétrica das diversas composições.

Justificativa e Motivação

Os objetivos propostos acima estão todos de acordo com a linha de pesquisa da coordenadora e, de forma geral, com o tipo de trabalho

desenvolvido pelo grupo de Eletrocerâmicas do IPEN. Desta forma, este projeto constitui uma continuidade aos trabalhos em desenvolvimento.

Metodologia

Serão utilizados como materiais de partida a zircônia estabilizada com 10% mol escandia (DKKK) e óxido de európio espectroscopicamente puro. As composições de interesse são aquelas contendo: 0,25; 0,50; 0,85; 1,00 e 1,25% mol Eu_2O_3 . As composições serão preparadas pelo método convencional de mistura dos reagentes seguida de reação em estado sólido a altas temperaturas. A sinterização será realizada a 1500°C , de acordo com estudos anteriores.

Os compactos consolidados serão analisados por meio de medidas de densidade e porosidade aparente, difração de raios X, calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância.

Resultados esperados

Pretende-se obter um melhor entendimento dos efeitos produzidos pela adição de óxido de európio na densificação, microestrutura e condutividade iônica da zircônia estabilizada com escandia. Pretende-se também determinar o teor mínimo do aditivo necessário para a estabilização total da fase cúbica na temperatura ambiente com supressão da fase romboédrica. Por fim, pretende-se determinar o efeito do aditivo na condutividade iônica tanto em baixas quanto em altas temperaturas.

Infra-estrutura

O laboratório de Eletrocerâmicas do IPEN dispõe de infra-estrutura adequada para o desenvolvimento do projeto. Neste projeto é solicitada verba para aquisição de materiais de consumo.

Referências

- [1] *Fast ion transport in solids*, ed. W. Van Gool, North-Holland, Amsterdam, 1973.
- [2] *Solid electrolytes*, eds. P. Hagemuller, W. Van Gool, Academic Press, New York, 1978.
- [3] *Solid electrolytes and their applications*, ed. E. C. Subbarao, Plenum Press, New York, 1980.
- [4] O. Yamamoto et al. *Solid State Ionics* 79 (1995) 137.
- [5] Y. Arashi et al. *Solid State Ionics* 121 (1999) 133.
- [6] S. P. S. Badwal et al. *Solid State Ionics* 136/137 (2000) 91.

03.09 - Recobrimentos de Conversão para Proteger Combustíveis Revestidos com Alumínio Queimados Durante Estocagem Úmido

Responsável: Dr. Lalgudi V. Ramanathan

Introdução

Em maioria dos países combustíveis nucleares queimados de reatores de pesquisa são armazenados para décadas em piscinas contendo água leve. Apesar de programas de gestão da qualidade das águas destas piscinas de armazenamento, corrosão por pite dos revestimentos de alumínio dos combustíveis tem sido observadas. Este é o principal forma de degradação dos combustíveis queimados e tem sido atribuído ao efeito sinérgicos de vários parâmetros da água. Assim, proteção do revestimento de Al dos combustíveis queimados é considerado importante para prevenir corrosão por pite. Normalmente, elementos combustíveis de reatores de pesquisa consistem de 18 placas combustíveis montadas em placas laterais de alumínio e fixadas ao um bocal para facilitar encaixe do combustível na placa matrix do reator. Este formato complexo do elemento combustível e a alta radioatividade de combustíveis queimados não permitira tratamentos eletroquímicos para recobrir-lo. Consequentemente a única opção é tratamento químico para recobrir o combustível. Tem sido usados recobrimentos de conversão em diversos indústrias para controlar a corrosão de diversos metais. Recobrimentos de conversão a base de cromo são considerados os mais eficientes. Porém, devido a alta toxicidade de cromatos o uso deste tipo de recobrimento vem sendo eliminado. Estudos preliminares realizados no CCTM-IPEN indicaram que recobrimentos de conversão de boemita ou hidrotalcita (HTC) tem potencial para aumentar a resistência a corrosão do alumínio.

Os objetivos desta projeto de pesquisa são:

- (a) obtenção e caracterização de recobrimentos de HTC a temperatura ambiente usando banhos químicos;
- (b) desenvolvimento de pre-tratamentos (para as ligas de alumínio) e pós-tratamentos (dos recobrimentos) a temperatura ambiente;
- (c) avaliação do comportamento de corrosão das ligas de Al recobertos com HTC por meio de ensaios de laboratório eletroquímicos;
- (d) avaliação do comportamento de corrosão de cupons de ligas de Al recobertos com HTC preparados em condições diversas por meio de exposição para tempos prolongados na secção de armazenamento de combustíveis queimados no reator IEA-R1 do IPEN
- (e) avaliação do comportamento de corrosão de elementos combustíveis 'dummy' contendo placas de Al recobertos com HTC, sem e com pós tratamentos, por meio de exposição para tempos prolongados na secção de armazenamento no reator IEA-R1 do IPEN;
- (f) elaboração e teste de um processo que permitira recobrir elementos combustíveis sem desmontagem e 'remota'.

Metodologia

1. Preparação de banhos para pre-tratar corpos de prova (CP) de alumínio, recobrir CP de Al com hidrotalcita (HTC) e realizar pós-tratamento dos recobrimentos.
2. Preparação de CP de Al recobertos com HTC, sem e com pós-tratamentos.
3. Determinação da composição, morfologia e microestrutura dos recobrimentos.
4. Determinação do comportamento de corrosão de CP de Al sem e com recobrimentos de HTC (sem e com pós tratamentos) por meio de ensaios de imersão e eletroquímicos em 0.1 M NaCl.
5. Preparação de cupons de Al recobertos com HTC, sem e com pós-tratamentos.
6. Ensaios de campo nos quais cupons de Al recobertos com HTC, sem e com pós-tratamentos serão expostas para diversos tempos (3, 6 e 10 meses) na secção de armazenamento do reator IEA-R1 no IPEN, seguida da avaliação dos cupons.
7. Preparação das placas de Al recobertos com HTC, sem e com pós-tratamentos seguido de montagem para formar elementos combustíveis 'dummy'.

8. Ensaio de campo nos quais os elementos combustíveis 'dummy' serão expostas para diversos tempos (5 e 10 meses) na seção de armazenamento do reator IEA-R1 no IPEN, seguida da avaliação das placas individuais.
9. Montagem e teste de um sistema para realizar pre-tratamento, recobrimentos e pós-tratamentos de um elemento combustível 'dummy'.
10. Avaliação e adequação do sistema mencionado em item 9.
11. Elaboração do procedimento para recobrir elementos combustíveis queimados.
12. Relatório final do projeto.

Resultados esperados

1. Dados sobre a composição, morfologia e microestrutura dos recobrimentos de hidrotalcita, sem e com pre-tratamentos.
2. Comportamento da corrosão de CP recobertos com HTC determinados por ensaios eletroquímicos.
3. Comportamento de corrosão em função do tempo de exposição no reator IEA-R1 dos cupons e placas de Al recobertos com HTC sem e com pós-tratamentos.
4. Elaboração de sistema para pre-tratamento, recobrimento e pós-tratamentos de elementos combustíveis 'dummy'.
5. Sistema para pre-tratamento, recobrimento e pós-tratamentos de elementos combustíveis 'dummy'.

CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

Atividades	3 meses	6 meses	9 meses	12 mese
	Preparação de banhos para pre-tratar corpos de prova (CP) de alumínio, recobrir CP de Al com hidrotalcita (HTC) e realizar pós-tratamento dos recobrimentos.	XXXXXXXX		

Preparação de CP de Al recobertos com HTC, sem e com pós-tratamentos.	XXX	XXXX		
Determinação da composição, morfologia e microestrutura dos recobrimentos.	XX	XXXX		
Determinação do comportamento de corrosão de CP de Al sem e com recobrimentos de HTC (sem e com pós tratamentos) por meio de ensaios de imersão e eletroquímicos em 0.1 M NaCl.	XXX	XXXX		
Preparação de cupons de Al recobertos com HTC, sem e com pós-tratamentos.	XXX			
Ensaio de campo nos quais cupons de Al recobertos com HTC, sem e com pós-tratamentos serão expostos para diversos tempos (3, 6 e 10 meses) na seção de armazenamento do reator IEA-R1 no IPEN, seguida da avaliação dos cupons.	X	XXXXXXXXX	XXXXXXX	XXX

Equipe:

Dra. Stela Maria de Carvalho Fernandes

Dr. Nelson Batista de Lima

M.Sc. José Antônio de Souza

Tec. Olandir Vercino Correa

03.10 - Influência da Formação de Camada Nanoestruturada Induzida por “Shot Peening” na Nitretação a Plasma do Aço Inoxidável 316L em aplicações sob Fadiga

Responsável: Dr. Antonio Augusto Couto

1 INTRODUÇÃO

Mecanismos relacionadas com fadiga são a causa da maior parte das falhas em implantes médicos metálicos [1]. Alguns aços inoxidáveis (placas, parafusos), ligas de titânio (reparo total de quadril), ligas de cobalto (reparo total de juntas) e ligas de magnésio (implantes ortopédicos biodegradáveis) são exemplos de metais usados em aplicações biomédicas, cuja ordem crescente de biocompatibilidade é dada por: 316L < CoCrMo < Ti-6Al-4V [2, 3, 4]. O aço inoxidável, as ligas de titânio e as ligas cobalto-cromo são os materiais mais utilizados em reposição de juntas devido às suas propriedades mecânicas. Os aços inoxidáveis da série 316L possuem vasta aplicação em placas, parafusos, fios e componentes femorais e de tibiais [5]. Os aços austeníticos são utilizados em aplicações implantáveis (próteses) e não implantáveis (instrumentais cirúrgicos), devido à elevada resistência à corrosão, sendo os únicos aplicáveis como implantáveis, por não apresentarem ferromagnetismo [3, 5].

A nucleação de trincas por fadiga é relatada na presença de pites em superfícies metálicas [1]. O aço inoxidável 316L (Tabela 1) foi desenvolvido visando minimizar a corrosão por pite e a formação de fase ferrita [3]. Porém, apesar de apresentar elevada resistência à corrosão, o aço 316L possui baixa dureza e propriedades tribológicas fracas, sendo susceptíveis à desgaste e fadiga por fretting [2]. A fadiga por fretting é um dos tipos de fadiga ocorridos em implantes ortopédicos, frequentemente associadas a tensões cíclicas e fricção. A fadiga por fretting ocorre quando um corpo estático é pressionado na superfície da espécie sob fadiga, gerando fretting como resultado de movimentos relativos de baixa amplitude em superfícies em contato. Durante a fadiga por fretting, trincas se iniciam em baixas tensões e uma falha catastrófica pode ocorrer prematuramente. Próteses de quadril, parafusos e placas de osso são geralmente expostas a tensões que ocasionam danos devido à fadiga por fretting [1-7].

Tabela 1. Composição química em % em peso do aço inoxidável austenítico 316L (ASTM F138).

	A	C	N	P	S	Si	Mn	Mo	Ni	Cr
STM F138 (316L)	7.00 – 19.00	0.02 – 0.08	0.01 – 0.03	0.01 – 0.03	0.005 – 0.015	0.50 – 1.00	0.03 – 0.10	0.01 – 0.03	9.00 – 11.00	16.00 – 18.00

A fadiga por fretting reduz em menos de um terço da fadiga plana, pois possui limite de resistência inferior [6, 8]. A formação de fretting gera aumento local de tensões na superfície do material, o que caracteriza uma região preferencial para nucleação e crescimento antecipado de trincas, levando a falha prematura por fadiga. O fretting causa constante remoção de filmes óxidos da superfície. Dessa forma, fretting em ambiente corrosivo aumenta a probabilidade de danos por corrosão [4]. O aço inox 316L deve ser aprimorado para garantir melhores resultados em aplicações biomédicas. Apesar das propriedades desfavoráveis, o baixo custo associado a essas ligas as tornam ainda utilizadas em diversos implantes temporários e poucos implantes permanentes. A utilização de implantes temporários de aço 316L não invalida a possibilidade de falhas prematuras provenientes principalmente de imperfeições de acabamento. Dessa forma, a falha por fadiga em aços 316L pode ser minimizada em implantes com tratamentos superficiais [3].

Dentre as medidas para minimizar falhas por fadiga se encontram os tratamentos que reduzem a iniciação de trincas por fadiga e de concentradores de tensões iniciadores de trincas [5]. Yildiz et al. relatam que o aumento das tensões residuais compressivas e da dureza da superfície aumentam a vida em fadiga dos materiais, pois a presença de uma camada fina e dura previne a deformação plástica. O movimento das bandas de escorregamento ocorre em níveis muito elevados de tensão. Se o movimento das bandas de escorregamento for reduzido, a resistência à iniciação de trincas aumenta, aumentando a resistência à fadiga fretting [2].

Estruturas nanocristalinas são objetos de pesquisa visando a obtenção de melhores propriedades nos materiais. Atualmente, algumas falhas em materiais (fadiga, fadiga por fretting, corrosão e desgaste) estão relacionadas com a estrutura e propriedades da superfície do material. Dessa forma, processos de nanocristalização visam aprimorar o desempenho de superfícies metálicas, sem modificação química. Processos de deformação plástica severa, como shot peening, podem ser utilizados para gerar nanocristalização de superfícies [9-11]. A esse processo é dado o nome de severo shot peening [10, 12-14]. Shot peening, também conhecido como jateamento com granalhas, é um processo muito conhecido para melhorar a performance de componentes em diversas condições, tais como fadiga e fadiga por fretting [15].

O tratamento de shot peening convencional tem objetivo principal de induzir tensões residuais compressivas na superfície do material, gerando aumento da dureza [12, 15, 16], a partir de coberturas entre 100 e 200 %. Coberturas acima de 650 % são geralmente consideradas como shot peening severo [12]. Com a camada nanocristalizada, espera-se que as propriedades de fadiga melhorem, pois, a iniciação e a propagação de trincas por fadiga são inibidas por grãos finos na superfície e grãos maiores no interior. A tensão compressiva residual na superfície pode agir minimizando a iniciação e propagação de trincas [15].

Outro tratamento superficial utilizado para minimizar falhas em aços inoxidáveis austeníticos é a nitretação a plasma. A nitretação a plasma produz camadas superficiais altamente resistentes compostas por soluções sólidas de nitrogênio supersaturadas. O processo de nitretação induz o alojamento de átomos intersticiais na estrutura austenítica, elevando a dureza dessa série de aços inoxidáveis. O tratamento gera tensões compressivas na superfície do aço, melhorando a resistência ao desgaste e à fadiga [5]. Porém, poucos artigos estudam a influência da nitretação na fadiga por fretting de aços inoxidáveis [2].

Sabe-se que a taxa de difusão de um elemento é afetada pela temperatura e pela energia de ativação de difusão. Materiais submetidos a deformação plástica severa antes de serem submetidos a processos de nitretação a plasma têm a energia de ativação do nitrogênio reduzida e,

consequentemente, menores temperaturas de nitretação são requeridas [17]. Dessa forma, uma das alternativas para aumentar a difusão do nitrogênio durante a nitretação a plasma é a utilização de pré-tratamentos baseados em deformação plástica severa de superfícies. Estudos de nitretação precedidos de shot peening severo mostram que a nanocristalização da superfície pode influenciar positivamente a difusão nos processos de nitretação [9, 17-21]. Muitos autores observaram efeitos positivos na nanocristalização de superfícies por deformação nos subsequentes tratamentos de nitretação a plasma de aços inoxidáveis austeníticos [12, 22-25]. Buscado minimizar as falhas por fadiga por fretting, neste trabalho será estudada a influência nas propriedades de fadiga por fretting após a formação de uma camada híbrida, formada pelo processo de nanocristalização por shot peening severo seguido de nitretação a plasma, na superfície do aço inoxidável 316L.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar a influência da formação da camada híbrida na superfície do aço inoxidável 316L nas propriedades de fadiga por fretting, desgaste, dureza e resistência à corrosão para aplicações médicas. Faz-se necessário o entendimento da formação da camada híbrida, obtida a partir da nanocristalização da superfície da liga por deformação plástica severa, pela técnica de shot peening severo, seguida de nitretação a plasma em baixas temperaturas (máximo 450°C). A avaliação da formação microestrutural é essencial para a compreensão do comportamento mecânico e químico do aço com camada híbrida. Neste trabalho serão estudadas a microestrutura do aço 316L sem tratamento, com nitretação a plasma e com a camada híbrida (shot peening severo seguido de nitretação a plasma), avaliando o respectivo comportamento frente à fadiga por fretting, sendo realizados ensaios de desgaste, dureza, fadiga e resistência à corrosão de modo a correlacionar a sua influência sobre as demais propriedades essenciais para aplicações médicas implantáveis.

3 METODOLOGIA

Todo o trabalho será realizado utilizando o aço inoxidável austenítico 316L para a confecção dos corpos de prova e análises microestruturais. A composição química do aço 316L se encontra na Tabela 1. A execução do projeto será realizada de acordo com as etapas apresentadas a seguir:

- a) Obtenção dos corpos de prova: serão retiradas amostras do aço 316L a partir de um tarugo ou chapa para confecção dos corpos de prova.
- b) *Shot peening*: os corpos de prova serão tratados por *shot peening* na empresa IKK do Brasil/W Abrasives. Será utilizado o equipamento modelo Spinner Hanger, fabricado pela Metalcym-Metalblast Equipamentos e Maquinas S.A. Serão avaliadas diferentes condições de tratamento.
- c) Nitretação a plasma: os corpos de prova serão nitretados a plasma com auxílio de um reator a plasma no laboratório de nitretação a plasma do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, localizado em São José dos campos. Serão avaliadas diferentes condições de tratamento, sendo mantida a temperatura máxima em 450 °C, e a mistura de gás utilizada composta pelos gases N₂ e H₂.

Para as etapas descritas, as amostras terão as microestruturas avaliadas pelos métodos de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. As propriedades mecânicas de cada liga serão analisadas através dos ensaios de microdureza, fadiga sem fretting, fadiga por fretting, eletroquímicos e análise fractográfica:

- a) Microscopia ótica: As amostras nas condições estabelecidas serão preparadas para análise microscópica. Primeiramente, as amostras serão cortadas com auxílio de um equipamento cut-off em dimensões de aproximadamente 10x10 mm. As amostras serão embutidas e, após a cura da resina, submetidas a lixamento mecânico com lixas d'água de carboneto de silício, seguidas de polimento e finalizadas com ataque químico para revelar a microestrutura. As imagens serão obtidas por meio de um microscópio óptico Olympus, com sistema de análise de imagem, no Laboratório Metalográfico, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).
- b) Microscopia eletrônica de varredura: As análises por microscopia eletrônica de varredura serão realizadas com auxílio do equipamento Philips XL30, no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IPEN. Este equipamento

dispõe de detectores de elétrons secundários e retroespalhados, com possibilidade de microanálise química por energia dispersiva de raios-X (EDS). Para iniciar as análises, as amostras passarão pela preparação metalográfica, com exceção da etapa final de ataque químico.

c) Difração de raios-X: As análises de difração de raios-X serão realizadas por um difratômetro de raios-x da Rigaku, modelo Multiflex, instalado no Laboratório de Difração de Raios X, no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN.

d) Ensaio de microdureza: Para a realização dos ensaios os corpos de prova do material serão embutidos em cortes na seção transversal e passarão pelo processo de preparação metalográfica. As medidas serão realizadas com auxílio de um microdurômetro Bühler, localizado na Universidade Presbiteriana Mackenzie.

e) Ensaio fadiga: Os ensaios de fadiga de alto ciclo (sem *fretting*) serão realizados com auxílio do equipamento Servohidráulico Instron 8800 do Laboratório de Comportamento Mecânico de Materiais, localizado no CCTM, IPEN.

f) Ensaio de fadiga por *fretting*: Os ensaios de fadiga por *fretting* serão realizados com auxílio do equipamento Servohidráulico Instron 8800 do Laboratório de Comportamento Mecânico de Materiais, localizado no CCTM, IPEN. Para a execução dos ensaios de fadiga por *fretting* será desenvolvido um dispositivo para adaptar o equipamento de fadiga, baseado no dispositivo elaborado por Pereira [31]. O dispositivo consiste basicamente de duas hastes parafusadas na garra superior da máquina de ensaio de fadiga. Para simular o fenômeno de *fretting* foi imposta uma força normal em cada bloco de contato, seguida da aplicação do carregamento axial cíclico de fadiga. As forças serão medidas por extensômetros colados nas hastes de suporte. Um exemplo da configuração sugerida é ilustrado na Figura 01.

g) Ensaio eletroquímicos: Os ensaios eletroquímicos serão conduzidos em uma configuração convencional de célula de três eletrodos, sendo um eletrodo de referência, um contra-eletrodo e as amostras tratadas como eletrodos de trabalho. Será utilizada uma solução que simule o ambiente fisiológico como eletrólito. O procedimento experimental consistirá em um período inicial de monitoramento do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão.

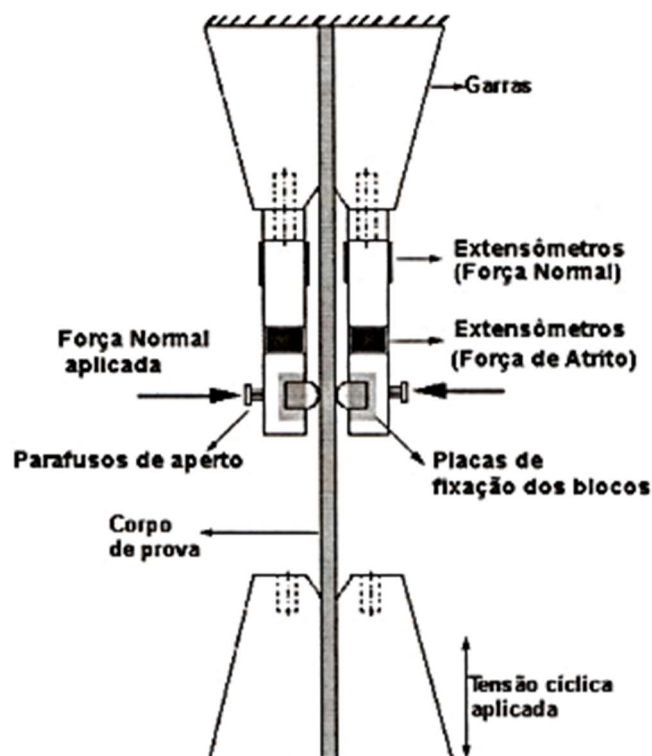
Em seguida, serão realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e por fim, as amostras serão submetidas a ensaios de polarização potenciodinâmica. Os ensaios serão realizados com auxílio de um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo M101, da Universidade Federal do ABC (UFABC), Campus Santo André.

h) Análise de tensão residual em profundidade: A análise da distribuição da tensão residual ao longo da profundidade será realizada após o processo de *shot peening*. As amostras serão preparadas nas dimensões correspondentes ao porta amostras, seguido de ataque químico para eliminação de tensões residuais. A análise será realizada com auxílio de um difratômetro de raios-X da marca Rigaku, modelo Rint 2000 com tubo de ânodo de cromo.

i) Análise de microdeformação e tamanho médio de cristalito: A análise de microdeformação na rede cristalina e do tamanho médio de cristalito será realizada com base na análise do perfil dos picos gerados por difração de raios-X. A análise serão realizadas por um difratômetro de raios-x da Rigaku, modelo Multiflex, instalado no IPEN.

j) Análise fractográfica: Será realizada análise dos corpos de prova por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

Figura 01. Representação esquemática do equipamento para ensaio de fadiga



por *fretting*

Fonte: [31]

4 CRONOGRAMAS DE ATIVIDADES

O plano de trabalho do doutorado será dividido nas seguintes etapas:

1. Adquirir o aço 316L.
2. Usinar os corpos de prova de prova para ensaios e análises.
3. Desenvolver parâmetros de *shot peening* que sejam adequados para o material e aplicação.
4. Desenvolver parâmetros de nitretação a plasma que sejam adequados para o material e aplicação.
5. Realizar a caracterização morfológica do aço 316L antes e após o tratamento, por microscopia óptica.
6. Realizar a caracterização morfológica do aço 316L antes e após o tratamento, por microscopia eletrônica de varredura.
7. Realizar a caracterização morfológica do aço 316L antes e após o tratamento, por difração de raios-X.
8. Construir o dispositivo para ensaios de fadiga por *fretting*.
9. Realizar ensaios de microdureza do aço 316L antes e após o tratamento.
10. Realizar ensaios de fadiga sem *fretting* do aço 316L antes e após o tratamento.
11. Realizar ensaios de fadiga por *fretting* do aço 316L antes e após o tratamento.
12. Realizar ensaios eletroquímicos do aço 316L antes e após o tratamento.
13. Analisar a tensão residual em profundidade do aço 316L antes e após *shot peening*.
14. Analisar a microdeformação do aço 316L após *shot peening*.
15. Realizar análise fractográfica dos corpos de prova após ensaios de fadiga sem *fretting* e fadiga por *fretting*.
16. Analisar os resultados, buscando compreender a influência da camada híbrida sobre as propriedades de fadiga do aço 316L.

17. Redigir trabalhos, artigos e relatórios.

O cronograma de atividades é apresentado a seguir:

Etapa s	Quadrimestres											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	X											
2		X										
3		X	X									
4			X	X								
5		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
6		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
7		X	X	X	X	X	X	X	X	X		
8					X	X						
9				X	X	X						
10					X	X	X					
11						X	X	X				
12							X	X	X			
13									X	X		
14									X	X		
15								X	X	X	X	X
16					X	X				X	X	
17										X	X	X

03.11 - Elaboração Mecânica de Compósitos TiFe-Nb Para o Armazenamento de Hidrogênio no Estado Sólido

Responsável: Dr. Ricardo Mendes Leal Neto

RESUMO

A proposta deste projeto é desenvolver estudar a síntese por moagem com alta energia de um compósito nanoestruturado, TiFe-Nb, destinado ao armazenamento de hidrogênio. O processamento por moagem com alta energia e a caracterização das propriedades de adsorção de hidrogênio de tais compósitos assim produzidos são aspectos inéditos da proposta. A utilização da moagem de alta energia permitirá a obtenção de nanoestruturas, bem como um alto grau de homogeneidade da fase dispersa (Nb) no dispersante (TiFe), além da criação de interfaces que poderão funcionar como “janelas” para a entrada do hidrogênio. A inspiração para este projeto veio de trabalhos científicos relativamente recentes, nos quais o Zr foi adicionado ao TiFe, formando uma segunda fase, cujas interfaces com a matriz parecem ter sido decisivas para a obtenção de boas propriedades. São justificativas o fato de que o Nb é um metal de transição, como o Zr, e sua ampla disponibilidade no Brasil. A adição de Nb ao TiFe já foi investigada na literatura, mas nunca por moagem de alta energia, além do seu emprego ter sido sempre como um átomo substitucional do ferro ou do titânio no composto. Em trabalho publicado recentemente, fruto de tese de doutorado orientada pelo presente proponente, desenvolveu-se uma rota de processamento para obtenção de TiFe nanoestruturado e ativado, ou seja, facilmente hidretável. Tal rota contornou o problema característico e bem conhecido sobre a dificuldade de ativação do TiFe, além de resolver outro problema relativo ao rendimento da moagem, normalmente baixo, resultante da aderência do TiFe ao ferramental de moagem (recipiente e bolas). Tendo em vista essa experiência prévia, pretende-se investigar três rotas de adição do Nb ao TiFe, todas tendo em comum a moagem de alta energia. Definida a melhor rota, com base nas propriedades de armazenamento de hidrogênio (cinética, capacidade de armazenamento e facilidade de hidrogenação), será investigada o teor ótimo de nióbio. Uma vez definido o melhor teor de Nb, o compósito TiFe-Nb produzido será incorporado a uma matriz de magnésio, formando, portanto, um outro compósito (Mg-TiFe-Nb). A justificativa é a de que compósitos Mg-TiFe (contendo 40% em massa de TiFe) podem absorver, à temperatura ambiente, cerca de 4% em massa de hidrogênio, porém ainda com uma cinética muito baixa. Espera-se melhorar tal cinética e também dessorver a mesma quantidade de hidrogênio em temperaturas próximas à ambiente, o que é bastante auspicioso para um material à base de magnésio, cujas temperaturas de dessorção são elevadas (da ordem de 300°C).

Palavras-chave: armazenamento de hidrogênio, TiFe, elaboração mecânica, moagem de alta energia

Key words: hydrogen storage; TiFe, mechanical alloying, high-energy ball milling

I. Motivação e antecedentes da pesquisa

O grupo de materiais intermetálicos do CCTM vêm estudando compostos intermetálicos para armazenamento de hidrogênio à uma década [1-11]. O composto intermetálico TiFe pode armazenar grandes quantidades de hidrogênio à temperatura ambiente e a pressões relativamente baixas (cerca de 1,9% em peso de H₂ à temperatura ambiente) [12,13]. Apesar de sua alta densidade volumétrica de hidrogênio (cerca de 115kgH₂.m⁻³ para TiFeH_{1.7}) [14], a alta densidade dos hidretos de TiFe (> 5.5g.cm⁻³) direcionou seu uso para aplicações estacionárias [15,16] ou aplicações navais [17]. Uma dificuldade muito conhecida deste composto AB é que um procedimento de ativação é comumente necessário para a primeira absorção de hidrogênio, especialmente quando é produzido por fusão (fornos de indução ou de arco). Normalmente, esse procedimento de ativação consiste em ciclos de tratamento térmico lentos e complicados, alternando-se aquecimento a altas temperaturas com resfriamento, além de altas pressões de hidrogênio com altos níveis de vácuo [12,17–21].

Na tentativa de superar este problema e melhorar as propriedades de hidrogenação, várias abordagens foram realizadas. Uma delas é alterar a composição química, adicionando outros elementos, como Al [22], B, C, Co [22,23], Cr [24], Cu [21], Mn [16,24,25], Nb [26-28], Ni [22,25,29], Pd [30,31], V [16,32], Zr [27,33–35] e Y [36]. Geralmente, esses elementos de liga causam uma melhora na ativação e cinética, mas com uma redução na capacidade de hidrogênio. Com o mesmo propósito, rotas de processamento alternativas também foram investigadas para produzir TiFe. Entre eles podemos destacar a moagem de bolas de alta energia, tanto de pós elementares de Ti e Fe (ligas mecânicas) [37-45], ou a partir de pó de TiFe previamente obtido por fusão e moagem ou moagem (moagem mecânica) [25, 37,42,46-50].

De fato, vários autores relataram que o composto TiFe já estava ativo após o processo de moagem, não necessitando de procedimentos pós-ativação para absorver hidrogênio à temperatura ambiente [39,41,42,46,48,50]. A partir de uma revisão de artigos desde a década de 1990, dois grupos principais podem ser considerados em relação ao local onde ocorreu a primeira absorção de hidrogênio: no grupo de reação *in situ*, por exemplo, a absorção ocorreu no mesmo local (neste caso, o frasco de moagem). produzido [39,46,48]; grupo *ex situ*, em que pó moído é transferido do frasco para um aparelho de Sieverts, onde ocorreu a primeira absorção [41,42,50].

Também foi relatado que o TiFe não permaneceu ativo após o fresamento, ainda requerendo ciclos térmicos de ativação com pressão de hidrogênio alternada com vácuo para a primeira absorção [37,40,51]. Zadorozhnyy et al. [51], por exemplo, tiveram que reativar o material moído (por 2 horas com 840rpm) usando ciclos de degaseificação sob vácuo seguido de aquecimento com hidrogênio a 1MPa e 673K. A desativação de compostos moídos é bem conhecida na literatura, estando quase sempre relacionada ao envenenamento superficial de partículas de

pó, especialmente por oxigênio, seja durante o processo de moagem, seja até no transporte para um reator externo do aparelho de Sieverts [37,52]. No entanto, o que mantém a atividade do TiFe após a moagem, mesmo quando exposto ao oxigênio, tem sido menos explorado na literatura [41,42,50]. Apesar disso, há fortes evidências de que a manutenção da atividade pode estar associada à variação composicional do composto de TiFe (composto rico em Ti) [53,54]. Portanto, em relação à manutenção da atividade do TiFe após a moagem, temos explicações distintas sobre cada grupo inferido: menor exposição ao oxigênio (reações *in situ*) [35,39,48]; maior resistência superficial ao oxigênio devido à variação composicional do composto de TiFe (reações *ex situ*) [41,42,50].

Além de manter a atividade TiFe após o processo de fresamento, também é importante controlar a forte aderência, tanto dos pós elementares de Ti e Fe, quanto do TiFe em pó, nas ferramentas de moagem (principalmente no frasco), garantindo assim maiores rendimentos ao processo (em termos massa de pó solto) [35,41,50]. Abe et al. [41], por exemplo, observaram perdas de rendimento de até 40% após a moagem por 40 horas. Comumente, essa aderência é controlada pela adição dos chamados ACPs orgânicos (Agentes Controladores de Processo), como etanol, ácido esteárico, polietileno de baixa densidade, benzeno, ciclohexano e acetona. No entanto, verificou-se que muitos destes PCA orgânicos podem ser decompostos durante o processo de moagem, contaminando assim o material moído [5,50]. Uma alternativa para evitar esses problemas é substituir TiH_2 por Ti. O TiH_2 é frágil, o que é benéfico para diminuir a aderência do pó no ferramental de moagem, e também não possui elementos químicos estranhos ao sistema Ti-Fe-H [2].

Recentemente [3], o nosso grupo de pesquisa no IPEN desenvolveu uma rota de processamento, na qual os pós de TiH_2 e Fe foram submetidos à moagem de bolas de alta energia, seguida por um tratamento de térmico sob vácuo para realizar a síntese por reação do composto desejado num equipamento Sieverts, onde a hidrogenação ocorreu em seguida, ainda durante o resfriamento do material (reação *in situ* externa). A moagem da mistura TiH_2 e Fe propiciou excelente rendimento, quanto à quantidade de pó solto (não aderido) no recipiente de moagem. A hidrogenação do composto no equipamento Sieverts, logo após a reação de síntese, foi facilmente realizada, produzindo-se um material nanoestruturado e com boa capacidade de armazenamento de hidrogênio.

Diante das considerações precedentes, quer-se investigar o efeito da adição de nióbio ao TiFe produzido segundo o método descrito. Os poucos trabalhos envolvendo a adição de nióbio não tratam do processamento via moagem de alta energia, o que já se constitui um ponto para justificar a presente proposta. Outro ponto a considerar é utilizar o nióbio (ou uma fase rica em nióbio) como elemento disperso na matriz de TiFe e não como elemento de substitucional do ferro ou do titânio, como nos estudos publicados anteriormente. Espera-se obter dessa forma um material (compósito) com propriedades cinéticas e termodinâmicas mais favoráveis à hidrogenação/ desidrogenação, sem comprometimento da capacidade

de armazenamento de hidrogênio. Ao se confirmar o sucesso da proposição, pretende-se empregar o TiFe-Nb obtido como material disperso numa matriz de magnésio, uma vez que compósitos de Mg-TiFe é capaz de absorver quantidades apreciáveis de hidrogênio (cerca de 4 % em massa) à temperatura ambiente.

II. Objetivos Geral e Específicos

Objetivo geral:

- desenvolver compósitos de TiFe-Nb via moagem de alta energia, com vistas à obtenção de um material com propriedades superiores (melhor cinética e mais facilmente hidrogenado) ao TiFe

Objetivos específicos:

- Investigar a melhor maneira para adicionar nióbio ao TiFe produzido segundo o método descrito em [3], baseado na utilização de moagem de alta energia de misturas de pós TiH₂ e Fe.
- Definir a quantidade ótima de nióbio a ser adicionado ao TiFe;
- Uma vez obtido o compósito TiFe-Nb, estender a investigação para a obtenção de compósitos de matriz de magnésio, contendo como fase dispersa o TiFe(Nb) desenvolvido;

III. Materiais e métodos

As matérias-primas que serão utilizadas neste estudo serão pós de Fe, Ti e Nb, de pureza comercial, cujas partículas são passantes em peneira com abertura de 45 micrometros (-325 mesh). O gás hidrogênio (H₂) que será utilizado tem 10 ppm de impureza (99.999% puro) . O trabalho será dividido nas etapas descritas a seguir.

Serão consideradas e comparadas as seguintes rotas de processamento:

Rota 1 – Moagem conjunta da mistura de pós de hidreto de titânio (TiH₂), hidreto de nióbio (NbH) e Fe, seguida de tratamento térmico a vácuo da mistura moída para retirada do hidrogênio e formação da liga;

Rota 2 – Moagem conjunta do pó do composto TiFe e do hidreto de nióbio (NbH), seguida de tratamento térmico a vácuo para retirada do hidrogênio e formação da liga;

Rota 3 – Moagem conjunta da mistura dos pós do composto TiFe e de Nb.

A seguinte rotina experimental será seguida para se atingir as metas propostas:

- Caracterização física (tamanho e forma de partícula; área de superfície específica) e química (teor de impurezas) dos pós de partida (Ti e Fe);
- Testes de moagem em moinho de bolas de alta energia – estudo de variáveis de processo, como tempo de moagem, relação massa de bolas/massa da amostra, diâmetro das bolas e quantidade e tipo de agente controlador de

processo (ACP);

- Caracterização física e química dos pós moídos;
- Caracterização microestrutural dos pós moídos - preparação metalográfica (corte e embutimento em resina, seguido de lixamento e polimento); análise metalográfica em microscópio óptico, dotado de recursos de análise de imagens computadorizada (determinação de tamanho de grão, concentração de poros e de fases presentes).
- Análise térmica (DTA/DSC) e tratamento térmico dos pós moídos, seguida de caracterização física e microestrutural;
- Caracterização da hidratação/desidratação dos materiais obtidos em equipamento do tipo Sieverts (levantamento das isotermas de pressão-composição);

IV. Cronograma

O seguinte cronograma será seguido (base bimestral)

Atividade	Bimestre (total de 24 meses)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Revisão bibliográfica	x	x	x	x	x	x	X	X	X	X	X	X
Investigação Rota 1	x	x	x									
Investigação Rota 2			X	x	x							
Investigação Rota 3					x	X	X					
Identificação da melhor rota							X					
Investigação do teor de nióbio segundo melhor rota								x	x			
Identificação do melhor teor de nióbio									x			
Publicação de artigos científicos								X				x

V. Referências bibliográficas

[1] FALCÃO, R. B.; DAMMANN, D. C. C.; ROCHA, C. J.; LEAL NETO, R. M. An investigation on the mechanical alloying of TiFe compound by high-energy ball milling. *Mater. Sci. Forum*, v. 660-661, p. 329-334, 2010.

[2] FALCÃO, R. B. ; Dammann, Edgar D. C. C. ; ROCHA, Cláudio José da ; ICHIKAWA, R. U. ; DURAZZO, M. ; Martinez, L. G. ; LEAL NETO, R. M. .

Synthesis of TiFe Compound from Ball Milled TiH₂ and Fe Powders Mixtures. *Materials Science Forum*, v. 802, p. 61-65, 2014.

- [3] FALCÃO, R.B.; DAMMANN, E.D.C.C.; ROCHA, C.J.; DURAZZO, M.; ICHIKAWA, R.U., MARTINEZ, L.G.; BOTTA, W.J.; LEAL NETO, R.M. An alternative route to produce easily activated nanocrystalline TiFe powder, *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*, in press, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.027>
- [4] FALCÃO, R. B.; GUILHERME, E. G.; LEAL NETO, R. M. Influência do agente controlador de processo na moagem de alta energia de misturas de pós de titânio e ferro. *Anais do XVIII CBECIMAT*, v. 1, p. 6797-6806, 2008.
- [5] FALCÃO, R. B.; DAMMANN, D. C. C.; ROCHA, C. J.; LEAL NETO, R. M. Obtenção do composto TiFe a partir da moagem de alta energia de misturas Ti+Fe e TiH₂+Fe. *Anais do XIX CBECIMAT*, v. 1, p. 7408-7415, 2010.
- [6] FALCÃO, R. B.; DAMMANN, E. D. C. C.; ROCHA, C. J. ; LEAL NETO, R.M. . Elaboração Mecânica do composto TiFe a partir dos pós de TiH₂ e de Fe. *Anais do XX CBECMAT*, 2012. v. 1. p. 5873-5880.
- [7] LEAL NETO, R. M.; FALCÃO, R. B.; GUILHERME, E. G. High-energy milling of iron-titanium powder mixtures: a cold welding problem. *Anais do World PM2008*, v. 1, p. 9-242-9-248, 2008.
- [8] LEAL NETO, R. M.; FALCÃO, R. B.; DAMMANN, D. C. C.; ROCHA, C. J. An investigation on the high-energy ball milling of iron-titanium powder mixtures without process control agents. *Anais do World PM2010*, v. 1, 2010.
- [9] SILVA, R.A. ; LEAL NETO, R.M. ; LEIVA, D.R. ; ISHIKAWA, T.T. ; KIMINAMI, C.S.; JORGE, A.M.; BOTTA, W.J. . Room temperature hydrogen absorption by Mg and Mg TiFe nanocomposites processed by high-energy ball milling. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 43, p. 12251-12259, 2018.
- [10] VEGA, L.E.R.; LEIVA, D.R.; LEAL NETO, R.M ; SILVA, W.B.; SILVA, R.A.; ISHIKAWA, T.T.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W.J. Mechanical activation of TiFe for hydrogen storage by cold rolling under inert atmosphere. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 43, p. 2913-2918, 2018.
- [11] LEAL NETO, R.M.; SILVA, R.A; FLORIANO, R.; COUTINHO, G. C. S.; FALCÃO, R. B.; LEIVA, D. R.; BOTTA, W. J. Synthesis by High-Energy Ball Milling of MgH₂-TiFe Composites for Hydrogen Storage. *Mat. Sci. Forum*, v. 899, p. 13-18, 2017.
- [12] REILLY JJ, WISWALL RH. Formation and properties of iron titanium hydride. *Inorg. Chem.* 1974; 13:218–22. doi:10.1021/ic50131a042.
- [13] SAKINTUNA B, LAMARI-DARKRIM F, HIRSCHER M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:1121–40. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.11.022.
- [14] SCHLAPBACH L, ZÜTTEL A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* 2001; 414:353–8. doi:10.1038/35104634.

- [15] HOFFMAN K, REILLY J, SALZANO C, WAIDE R, WINSCHKE W. Metal hydride storage for mobile and stationary applications. *Int J Hydrogen Energy* 1976;1:133–51.
- [16] ENDO N, SUZUKI S, GOSHOME K, MAEDA T. Operation of a bench-scale TiFe-based alloy tank under mild conditions for low-cost stationary hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:5246–51. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.11.088.
- [17] FIORI C, DELL'ERA A, ZUCCARI F, SANTIANGELI A, D'ORAZIO A, ORECCHINI F. Hydrides for submarine applications: Overview and identification of optimal alloys for air independent propulsion maximization. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:11879–89. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.02.105.
- [18] Schlapbach L, Riesterer T. The activation of FeTi for hydrogen absorption. *Appl Phys A Solids Surfaces* 1983;32:169–82. doi:10.1007/BF00820257.
- [19] Kim HC, Lee J. A study on the activation mechanism of FeTi in view of surface conditions of metals. *Int J Hydrogen Energy* 1985;10:543–5. doi:10.1016/0360-3199(85)90085-0.
- [20] Ma J, Pan H, Wang X, Chen C, Wang Q. Hydrogen storage properties of FeTi_{1.3+x} wt%Mm (x=0.0, 1.5, 3.0, 4.5, 6.0) hydrogen storage alloys. *Int J Hydrogen Energy* 2000;25:779–82. doi:10.1016/S0360-3199(99)00100-7.
- [21] Ali W, Hao Z, Li Z, Chen G, Wu Z, Lu X, et al. Effects of Cu and Y substitution on hydrogen storage performance of TiFe_{0.86}Mn_{0.1}Y_{0.1-x}Cu_x. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:16620–31. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.04.247.
- [22] Lee SM, Perng TP. Correlation of substitutional solid solution with hydrogenation properties of TiFe_{1-x}M_x (M = Ni, Co, Al) alloys. *J Alloys Compd* 1999;291:254–61. doi:10.1016/S0925-8388(99)00262-5.
- [23] Boulghallat M, Gerard N. Hydriding kinetics of TiFe_{0.5}Co_{0.5} compounds. *J Less Common Met* 1991;172–174:1052–7. doi:10.1016/S0022-5088(06)80011-1.
- [24] Lee S-M, Perng T-P. Effect of the second phase on the initiation of hydrogenation of TiFe_{1-x}M_x (M = Cr, Mn) alloys☆. *Int J Hydrogen Energy* 1994;19:259–63. doi:10.1016/0360-3199(94)90095-7.
- [25] Chung HS, Lee JY. Effect of partial substitution of Mn and Ni for Fe in FeTi on hydriding kinetics. *Int J Hydrogen Energy* 1986;11:335–9. doi:10.1016/0360-3199(86)90153-9.
- [26] Fukushima S, Tanabe H. Surface properties of TiFe and TiFe-Nb 6.8 at.% electrodes in aqueous solution. *Int J Hydrogen Energy* 1983;8:33–7. doi:10.1016/0360-3199(83)90032-0.
- [27] Sasai T, Oku K, Konno H, Onouwe K, Kashu S. Hydrogen storage characteristics of Fe-Ti-Zr-Nb alloys. *J Less-Common Met* 1983;89:281–5. doi:10.1016/0022-5088(83)90281-3.
- [28] Nagai H, Nakatsu M, Shoji K, Tamura H. Effect of simultaneous addition of oxygen with copper or niobium on the hydriding characteristics of FeTi for

- hydrogen storage. *J Less-Common Met* 1986;119:131–42.
doi:10.1016/0022-5088(86)90203-1.
- [29] Singh BK, Singh AK, Srivastava ON. On the synthesis, characterization and hydrogenation behaviour of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x + \text{yNi}_x$ ($x = 0.2$, $Y = 0.3$) hydrogen storage material. *Int J Hydrogen Energy* 1997;22:805–8.
doi:10.1016/S0360-3199(96)00218-2.
- [30] Kulshreshtha SK, Jayakumar OD, Bhatt KB. Hydriding characteristics of palladium and platinum alloyed FeTi. *J Mater Sci* 1993;28:4229–33.
doi:10.1007/BF00351259.
- [31] Yamashita I, Tanaka H, Takeshita H, Kuriyama N, Sakai T, Uehara I. Hydrogenation characteristics of $\text{TiFe}_{1-x}\text{Pd}_x$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$) alloys. *J Alloys Compd* 1997;253–254:238–40. doi:10.1016/S0925-8388(96)02925-8.
- [32] Qu H, Du J, Pu C, Niu Y, Huang T, Li Z, et al. Effects of Co introduction on hydrogen storage properties of Ti-Fe-Mn alloys. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:2729–35. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.12.089.
- [33] Rajalakshmi N, Dhathathereyan K. Hydrogen solubility properties of $\text{Ti}_{0.42}\text{Zr}_{0.08}\text{Fe}_{0.50}$ alloy. *Int J Hydrogen Energy* 1999;24:625–9.
doi:10.1016/S0360-3199(98)00121-9.
- [34] Lv P, Huot J. Hydrogen storage properties of $\text{Ti}_{0.95}\text{FeZr}_{0.05}$, $\text{TiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}$ and $\text{TiFeZr}_{0.05}$ alloys. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:22128–33. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.07.091.
- [35] Patel AK, Sharma P, Huot J. Effect of annealing on microstructure and hydrogenation properties of $\text{TiFe} + X \text{ wt\% Zr}$ ($X = 4, 8$). *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:6238–43. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.02.029.
- [36] Ali W, Li M, Gao P, Wu C, Li Q, Lu X, et al. Hydrogenation properties of Ti-Fe-Mn alloy with Cu and Y as additives. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:2229–38. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.09.037.
- [37] Zaluski L, Tessier P, Ryan DH, Doner CB, Zaluska A, Ström-Olsen JO, et al. Amorphous and nanocrystalline Fe-Ti prepared by ball milling. *J Mater Res* 1993;8:3059–68. doi:10.1557/JMR.1993.3059.
- [38] Jung CB, Kim JH, Lee KS. Electrode characteristics of nanostructured TiFe and ZrCr_2 type metal hydride prepared by mechanical alloying. *Nanostructured Mater* 1997;8:1093–104. doi:10.1016/S0965-9773(98)00033-6.
- [39] Novakova AA, Agladze O V., Tarasov BP. Structure transformations during mechanical grinding of Fe-TiH₂ mixture. *Russ J Inorg Chem* 2000;45:1168–72.
- [40] Hotta H, Abe M, Kuji T, Uchida H. Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying. *J Alloys Compd* 2007;439:221–6.
doi:10.1016/j.jallcom.2006.05.137.
- [41] Abe M, Kuji T. Hydrogen absorption of TiFe alloy synthesized by ball milling and post-annealing. *J Alloys Compd* 2007;446–447:200–3.
doi:10.1016/j.jallcom.2006.12.063.

- [42] Haraki T, Oishi K, Uchida H, Miyamoto Y, Abe M, Kokaji T, et al. Properties of hydrogen absorption by nano-structured FeTi alloys. *Int J Mater Res* 2008;99:507–12. doi:10.3139/146.101669.
- [43] Abrashev B, Spassov T, Bliznakov S, Popov A. Microstructure and electrochemical hydriding/dehydriding properties of ball-milled TiFe-based alloys. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:6332–7. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.03.129.
- [44] Zadorozhnyy V, Klyamkin S, Zadorozhnyy M, Bermesheva O, Kaloshkin S. Hydrogen storage nanocrystalline TiFe intermetallic compound: Synthesis by mechanical alloying and compacting. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:17131–6. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.08.078.
- [45] Zadorozhnyy VY, Milovzorov GS, Klyamkin SN, Zadorozhnyy MY, Strugova D V., Gorshenkov M V., et al. Preparation and hydrogen storage properties of nanocrystalline TiFe synthesized by mechanical alloying. *Prog Nat Sci Mater Int* 2017;27:149–55. doi:10.1016/j.pnsc.2016.12.008.
- [46] Aoyagi H, Aoki K, Masumoto T. Effect of ball milling on hydrogen absorption properties of FeTi, Mg₂Ni and LaNi₅. *J Alloys Compd* 1995;231:804–9. doi:10.1016/0925-8388(95)01721-6.
- [47] Bououdina M, Fruchart D, Jacquet S, Pontonnier L, Soubeyroux JL. Effect of nickel alloying by using ball milling on the hydrogen absorption properties of TiFe. *Int J Hydrogen Energy* 1999;24:885–90. doi:10.1016/S0360-3199(98)00163-3.
- [48] Chiang CH, Chin ZH, Perng TP. Hydrogenation of TiFe by high-energy ball milling. *J Alloys Compd* 2000;307:259–65. doi:10.1016/S0925-8388(00)00827-6.
- [49] Davids MW, Lototsky M. Influence of oxygen introduced in TiFe-based hydride forming alloy on its morphology, structural and hydrogen sorption properties. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:18155–62. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.09.106.
- [50] Emami H, Edalati K, Matsuda J, Akiba E, Horita Z. Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling. *Acta Mater* 2015;88. doi:10.1016/j.actamat.2014.12.052.
- [51] Zadorozhnyy VY, Klyamkin SN, Kaloshkin SD, Zadorozhnyy MY, Bermesheva O V. Mechanochemical synthesis and hydrogen sorption properties of nanocrystalline TiFe. *Inorg Mater* 2011;47:1081–6. doi:10.1134/S0020168511100232.
- [52] Sandrock GD, Goodell PD. Surface Poisoning of LaNi₅, FeTi and (Fe,Mn)Ti by O₂, CO and H₂O. *J Less-Common Met* 1980;73:161–8. doi:10.1016/0022-5088(80)90355-0.
- [53] Mizuno T, Morozumi T. Titanium concentration in FeTi_x ($1 \leq x \leq 2$) alloys and its effect on hydrogen storage properties. *J Less Common Met* 1982;84:237–44. doi:10.1016/0022-5088(82)90148-5.

[54] Lee SM, Perng TP. Microstructural correlations with the hydrogenation kinetics of FeTi_{1+x} alloys. J Alloys Compd 1991;177:107–18. doi:10.1016/0925-8388(91)90061-Y.

03.12 - Fabricação Otimizada de Próteses e Implantes Customizados Usando a Fusão Seletiva a Laser

Responsável/Voluntário: Dr. Maurício David Martins das Neves

RESUMO

Nesta proposta pretende-se estudar a fabricação de próteses e implantes, por meio da otimização dos parâmetros de fusão seletiva a laser (FSL), mediante o estudo de diversos parâmetros da FSL entre eles: potência do feixe laser, velocidade de escaneamento, estratégias de escaneamento do feixe laser, visando obter maior eficiência do processo de fabricação, facilidade de customização e melhores propriedades de desempenho.

Este estudo será desenvolvido a partir do pó da liga de biomaterial metálico, denominado, ASTM F75 (cobalto-cromo). As etapas principais de fabricação serão: estudar a influência da velocidade e potência do feixe laser e as estratégias de escaneamento (sentidos e orientações), por meio de testes, visando aperfeiçoar as propriedades finais de amostras e realizar ensaios padronizados e comparar as propriedades desempenho obtidas partir dos resultados.

Pretendem-se ainda realizar estudos de validação com testes de biocompatibilidade, visando atender aos requisitos normativos de componentes da área da saúde. O sucesso das propostas contidas neste estudo vai auxiliar as empresas nacionais a reduzir a dependência e a demanda de pós atomizados a gás com geometria esférica, na maioria dos casos provenientes de importação. A matéria prima empregada no SLM deve apresentar características específicas para alcançar eficácia do processo de fabricação. Este projeto conta com a participação de empresas de capital nacional para auxiliar no desenvolvimento de matérias primas e das estratégias de escaneamento do feixe laser do SLM, visando à consolidação das técnicas de

manufatura aditiva na fabricação de próteses e implantes para a área de saúde.

Palavras chave: metalurgia do pó; biomateriais; ASTM F75, manufatura aditiva, fusão seletiva a laser e caracterização microestrutural.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de biomateriais aplicados em implantes visando à substituição ou reparação de componentes ósseos do corpo humano cresce de 5 a 15% por ano. Segundo dados reportados por Kurtz (2007) é estimado que até o final de 2030, o número de próteses para substituição total do quadril devem aumentar em 174% (572.000 procedimentos) e para artoplastias totais de joelho é projetado um crescimento de 673% a partir da taxa atual de 3,48 milhões de procedimentos.

O uso de implantes e próteses tem aumentando, não só em quantidade, mas em qualidade priorizando características como: durabilidade (maior tempo de uso sem necessitar de troca ou outras cirurgias posteriores) e adaptação ao uso (diminuindo o risco de rejeições, por exemplo) que é essencial no desenvolvimento em tecnologias utilizadas em seres humanos. Atualmente, as técnicas de manufatura aditiva (MA), usando a impressão 3D, vêm sendo estudadas e utilizadas na área da saúde. Portanto, o desenvolvimento de componentes na área médica e odontológica torna-se cada vez mais promissor utilizando a tecnologia de fusão seletiva a laser.

O processamento usando SLM possui diversos parâmetros que devem ser regulados de acordo com a matéria prima, entre eles podem-se destacar: intensidade e diâmetro do feixe laser, velocidade e sentido de escaneamento, vazão de composição gás de proteção e outros parâmetros. A relação do aporte de calor dado pelo feixe laser é muito importante neste estudo (Girardin, 2016, Grzesiak, 2015, Mergulhão, 2017). Portanto, o estudo da seleção dos parâmetros no processo FSL deve propiciar a fabricação de componentes médicos e odontológicos que atendam normas e com propriedades de desempenho superiores em relação à fabricação convencional.

1.1. Objetivos do projeto de pesquisa

O objetivo geral deste projeto é consolidar a manufatura aditiva utilizando o processo de fusão seletiva a laser na fabricação de implantes e próteses customizadas, a partir pós da liga de cobalto-cromo (ASTM F75).

Os objetivos específicos deste projeto são:

- Estudar a influência dos parâmetros do processo de FSL na consolidação de amostras;
- Criar novas estratégias de escaneamento – sentidos e orientações do feixe laser;
- Avaliar as propriedades (físicas, mecânicas, microestruturais e de biocompatibilidade) de amostras padronizadas consolidadas por SLM e comparar com amostras fundidas;

1.2. Justificativa da proposta

O desenvolvimento da tecnologia FSL vem ocorrendo no Brasil, em grande parte, por intermédio de equipamentos importados. A utilização destes equipamentos é condicionada ao uso de uma matéria prima fabricada e cedida por estes fabricantes, portanto, ocorre um monopólio, limitando o desenvolvimento de novos componentes no país. Recentemente, empresas brasileiras vêm procurando incrementar a tecnologia SLM, mas tem encontrado dificuldades nesta concorrência. O uso de equipamentos nacionais com auxílio da área acadêmica possibilitará quebrar o vínculo e a dependência do mercado externo, fomentando o parque produtivo nacional.

Os processos de MA também reduzem o tempo de fabricação de componentes por possuir um menor número de etapas de fabricação e maior rendimento na produção, portanto, maior é a produtividade. Por exemplo, um laboratório de próteses customizadas usando SLM é capaz de produzir 450 coroas por 24 horas, enquanto o laboratório que utiliza o processo convencional de fundição de precisão, a quantidade é de 25 coroas por 24 horas.

A possibilidade de se obter componentes customizados (dimensões similares ao elemento substituído) na área de saúde auxilia nas etapas de adaptação do usuário da prótese ou implante, propiciando maior conforto ao paciente. Em contra posição, os implantes ou próteses fabricadas por rotas

convencionais são fabricadas em dimensões padronizadas e pré-selecionadas, com a nomenclatura de pequeno (P), médio (M) e grande (G), o que é uma situação bem diferente em relação à customização (personalização) do tamanho do componente propiciada pela tecnologia SLM. No caso da área industrial nos componentes de aço ferramenta não serão necessárias as etapas de usinagem e desbaste, o que reduz o desperdício de material e o tempo de fabricação.

2. METODOLOGIA DE PESQUISA

As atividades a serem desenvolvidas neste projeto consistem em diversas avaliações sendo as principais: caracterização física e química da matéria prima; desenvolvimento dos parâmetros de esferoidização e consolidação da tecnologia SLM; caracterização física, mecânica, microestrutural e química de amostras padronizadas fabricadas por diversos parâmetros de consolidação SLM nas ligas ASTM F75 (cobalto-cromo) A metodologia a ser empregada no desenvolvimento do projeto está descrita nas seções seguintes.

2.1. Caracterização física e química dos pós

Os diversos pós metálicos obtidos por atomização a água, a gás e tratados por esferoidização via plasma devem ser caracterizados quanto à: densidade aparente, densidade batida, escoabilidade, densidade por picnometria de hélio, distribuição granulométrica e formato de partícula. Os ensaios de caracterização física dos pós são realizados conforme normas vigentes de metalurgia do pó com base na definição da norma ASTM F3049-14, dedicada à matéria prima utilizada em processos de manufatura aditiva.

A composição química dos pós será confirmada por espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva por meio do equipamento Shimadzu EDX-720 e pelo equipamento LECO®, no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA), alocados no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). A composição química dos pós deverá respeitar a composição química e a tolerância dos elementos químicos, segundo ASTM INTERNATIONAL, 2012a. F75-12.

2.2. Consolidação de amostras via SLM

Na sequência, o pó deve ser consolidado pela técnica de manufatura aditiva utilizando a técnica de SLM, na empresa Omnitek. As amostras fabricadas para avaliação da janela de processamento, pela variação dos parâmetros de consolidação, devem ser de dimensões reduzidas a fim de verificar a completa densificação do material particulado e mensurar densidade, fração de porosidade e rugosidade da superfície, além das características mecânicas (macro e micro dureza Vickers, módulo de elasticidade indireto e entre outros ensaios mecânicos associados ao tipo do esforço sofrido pelo componente) e químicas (EDS e DRX).

A máquina de SLM deste fabricante permite diversas configurações dos parâmetros de consolidação, podendo ser modificados nas seguintes faixas: Potência do laser, P: 0 – 400 W; Spot do laser, s: 70 a 90 μm ; Velocidade de escaneamento, v: 0 – 2000 mm/s; Hachura (distância) entre escaneamento, h: 0,01 – 0,5 mm/s; Espessura de camada, e: 60 – 100 μm ; Ângulo da hachura, θ : 0 – 359 ° (graus); Quantidade de passe de laser por camada, n: 1 - 2 passes. Dentre os parâmetros de consolidação citados, há o sentido de escaneamento, abordado pelo termo de estratégia de escaneamento. Atualmente, este tem sido o parâmetro muito estudado na tecnologia de SLM, para aperfeiçoar o processo de consolidação.

Deste modo, devem ser fabricadas no mínimo 5 amostras “teste” de dimensões reduzidas (diâmetro x altura: 5,00 mm x 5,00 mm) para cada parâmetro modificado testados diversos parâmetros de consolidação selecionadas as condições otimizadas, visando obter o melhor acabamento da superfície e propriedades dos componentes.

Dentre os parâmetros citados, serão variados os quatro mais relevantes: potência do laser, velocidade de escaneamento, espessura de camada e hachura (distância de passe).

2.3. Desenvolvimento de estratégia de escaneamento

O desenvolvimento de novas estratégias de escaneamento, conforme destacado na revisão bibliográfica, tem sido abordado no estado da arte como um importante parâmetro a ser selecionado no processo de fabricação via

fusão seletiva a laser. Faz-se a ressalva que a máquina a ser utilizada proporciona os modelos de hachura citados na seção anterior (em linha e em linha com rotação a 90°).

Para tanto, a proposta é envolver um aluno de mestrado para o desenvolvimento dos algoritmos necessários para gerar vetores que representem modelos distintos de escaneamento. Por meio da linguagem VB.NET, modelos de matrizes bidimensionais, compostas por pares de pontos os quais originariam segmentos de retas. Estes corresponderiam a uma “fatia” - camada da peça, a ser preenchida pela material a partir da nova estratégia de escaneamento.

2.4. Caracterização física e química das amostras

A densidade geométrica será calculada a partir da relação da massa da amostra obtida por meio de uma balança analítica convencional (tolerância de 0,0001 gramas) e volume estimado pelas dimensões da amostra obtida por paquímetro convencional (tolerância de 0,01mm). A densidade hidrostática deverá ser determinada pelo método Arquimedes, a qual as amostras serão pesadas (massa seca (g) e massa úmida (g), antes e após imersão em água deionizada a 25°C), para o cálculo da densidade hidrostática. A determinação da densidade por picnometria de Hélio será obtida por meio do equipamento Micromeritics, modelo Accu Pyc 1330 Pycnometer, localizado no Centro de Combustível Nuclear (CCN) do IPEN.

As medidas da rugosidade das superfícies das amostras também serão realizadas e comparadas com valores padronizados e indicados por normas.

A análise de fração de poros das amostras será obtida por meio de micrografias (sem ataque microestrutural) obtidas por meio de microscopia óptica, e mensurada via software de análise de imagens (QWIN ou relativo). Para tanto, devem ser realizados uma análise estatística obtida por 5 imagens em diferentes regiões da amostra, e com aumento característico, a fim de obter no mínimo 5% de porosidade na imagem obtida. Caso contrário, a medição de porosidade via análise de imagens torna-se imprecisa. Em caso particular, que não se obtenha tamanho porosidade nas amostras prevê-se o uso de microtomografia computadorizada por raios X (Micro CT) das amostras. Técnica a qual é possível obter uma micrografia 3D da amostra em análise, em

escala micrométrica, detalhando a forma e a composição química interior a amostra.

A composição química das amostras após consolidação por SLM serão determinadas por espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, utilizando o equipamento EDX-720 da marca Shimadzu. A análise dos elementos de carbono, enxofre e oxigênio serão obtidas por meio do método de adsorção na região do Infravermelho e a determinação de nitrogênio por condutividade térmica, utilizando o equipamento LECO®, localizado no Laboratório de Análises Químicas e Ambiental (LAQA) do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA).

A caracterização das fases presentes nas amostras consolidadas também será avaliada por meio de difração de raios X. Utilizar-se-á um equipamento difratômetro Rigaku Rint 2000 alocado no IPEN, sob os parâmetros de: $30^\circ \leq 2\Theta \leq 110^\circ$, $\Delta 2\Theta = 0,02^\circ$ e $\Delta t/\text{passo } (2\Theta) = 2,0$ s utilizando um tubo de Cromo.

2.5. Caracterização mecânica das amostras

Para realização das medidas de dureza, as amostras serão preparadas por metalografia até a devida superfície polida, conforme requisito dos padrões de medida de dureza, conforme as normas ASTM E384-11 (2012) e ISO 14577-1 (2002). O teste de macrodureza Vickers será realizado no Durômetro Buehler série 5100, utilizando uma escala de força de 500 gf (HV0.5) durante 15 segundos. O teste de microdureza será realizado no microdurômetro Fischerscope HM2000, a fim de se obter a dureza das fases presentes (após o ataque da microestrutura). Os ensaios de microdureza serão conduzidos com uma carga de 100.000 mN (micro Newton) durante 10 segundos. O módulo de elasticidade das amostras será obtido de forma indireta, por meio do microdurômetro Fischerscope HM2000. Medidas de tensão residual das amostras consolidadas serão realizadas por meio de difração de raios X, no CCTM. A análise será obtida por meio do difratômetro Rigaku Rint 2000, sob os parâmetros de: $30^\circ \leq 2\Theta \leq 110^\circ$, $\Delta 2\Theta = 0,02^\circ$ e $\Delta t/\text{passo } (2\Theta) = 2$ s utilizando um tubo de Cromo.

Após as diversas caracterizações realizadas nas amostras testes, com a finalidade de se obter os melhores parâmetros de fabricação por SLM, o

desenvolvimento do processo será aplicado em amostras padronizadas para realizar ensaios de flexão em 3 pontos.

Após a realização dos ensaios mecânicos os corpos de prova ensaiados devem ser analisados por MO (Olympus - BX51M) e MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura MEV Philips XL30) com o auxílio do equipamento EDS acoplado para serem realizadas as caracterizações químicas das fases presentes nas amostras, e caracterizados por análise de fratura e pela revelação da microestrutura por ataque. A avaliação microestrutural das amostras deve ser realizada com base em metodologia e requisitos estabelecidos em normas vigentes da área, visando à obtenção de amostras com elevado requisito de padronização e controle de qualidade.

A determinação da biocompatibilidade das amostras fabricadas será avaliada por ensaios de citotoxicidade, com o objetivo de verificar a suscetibilidade ao crescimento celular após os processos de consolidação, segundo condições da norma ISO 10993-5.

Os resultados otimizados servirão de referência e base para consolidar o processo de manufatura aditiva via SLM na área da saúde junto às agências de certificações, como por exemplo, a ANVISA e ABNT.

5. Cronograma

Na Tabela 1 é apresentado o cronograma de atividades para o desenvolvimento do projeto proposto, durante o prazo estabelecido de 12 meses.

Tabela 1 - Proposta de cronograma das atividades a serem desenvolvidas no projeto em 12 bimestres

Atividades	Bimestre											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. Obtenção da matéria prima das ligas ligas ASTM F75 (cobalto-cromo	■	■										
2. Caracterização química e física do pó atomizado (DRX, EDX, MEV-EDS, densidades, escoabilidade, etc.).		■	■	■								
3. Definição dos parâmetros dos equipamentos de FSL				■	■	■						

radioativo é o Tc-99m, utilizado para fins diagnósticos na medicina nuclear. Para tanto, foi realizada a seleção dos possíveis materiais que podem ser utilizados para a fabricação das principais partes de um embalado, com o auxílio do programa CES EduPack. O programa XCOM será utilizado para o cálculo do coeficiente de atenuação da radiação gama de alguns dos materiais selecionados para a blindagem. Serão calculados, posteriormente, as espessuras necessárias para a blindagem da radiação.

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) é a instituição pioneira na produção de radioisótopos e radiofármacos no Brasil ^[1]. Tais compostos são produzidos com qualidade controlada para administração em seres humanos na forma de fármacos injetáveis, destinados ao diagnóstico mais preciso de exames e para uso em terapia de inúmeras patologias e disfunções (radioterapia). São tratados aproximadamente seis mil pacientes por dia com estes produtos ^[2].

Atualmente, o radionuclídeo mais importante para a preparação de radiofármacos com finalidade diagnóstica é o tecnécio-99m (Tc-99m) ^[3], produto do decaimento radioativo do molibdênio-99 (Mo-99). Existem, no momento, cinco reatores nucleares responsáveis por fornecer 85% do Mo-99 utilizado em todo mundo, os quais se encontram no Canadá, França, Bélgica, África do Sul e Holanda ^[4]. Isso mostra o quão frágil é o fornecimento deste radionuclídeo devido à concentração de sua produção; no caso do Brasil, não há outra forma de obtenção que não pela importação, uma vez que não há reatores capazes de produzir o elemento em questão.

Em maio de 2009, a empresa canadense MDS Nordion, responsável por aproximadamente 40% do fornecimento mundial de Mo-99 interrompeu suas atividades após apresentar falhas durante a operação do seu reator nuclear ^[5]. O evento provocou uma crise no mercado de radiofármacos, afetando principalmente suas aplicações em medicina nuclear. No início deste ano, a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e a Sociedade Brasileira de Medicina Nuclear (SBMN) discutiram outra possível crise no fornecimento de Mo-99, prevista para ocorrer em 2016 ^[4, 6, 7].

Com este cenário, o Brasil se prepara para enfrentar a possível crise no abastecimento de Mo-99; para tanto, está investindo em um projeto que pretende tornar o país independente na produção deste radionuclídeo: o Reator Multipropósito Brasileiro

(RMB). Este reator tem o intuito de tornar o país independente na produção de isótopos radioativos para a medicina e pesquisa em áreas como energia, agricultura e materiais. O desenvolvimento deste projeto está sendo feito pela CNEN e sua construção deve ser realizada em um terreno cedido em parte pelo Centro Tecnológico da Marinha de São Paulo (CTMSP) e em parte pelo governo do Estado de São Paulo ^[4].

Neste contexto, é de grande importância o desenvolvimento de um embalado de transporte de substâncias radioativas, em especial o Mo-99, o qual deve ser transportado do local em que este é produzido até o local em que ocorre seu fracionamento. É de interesse que este embalado seja produzido

com recursos e tecnologia nacionais.

A FIG.1 mostra uma foto de um modelo de embalado produzido pela MDS Nordion, empresa citada anteriormente.



FIGURA 1. Foto de embalado fabricado pela empresa MDS Nordion e utilizado no Centro de Radiofarmácia (CR) do IPEN.

CAPÍTULO 2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é a seleção de materiais que possam viabilizar a fabricação de um embalado para o transporte de substâncias radioativas, em especial o Mo-99, cujo produto do decaimento é utilizado para fins diagnósticos na medicina nuclear.

CAPÍTULO 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Para o desenvolvimento do projeto, a apresentação de conceitos teóricos e a compreensão dos fenômenos envolvidos são de extrema importância, uma vez que este assunto exige conhecimentos em física, química, ciências dos materiais, medicina nuclear, entre outros.

3.1 Blindagem de radiação γ

Devido ao seu caráter ondulatório, a radiação γ pode penetrar em um material percorrendo grandes espessuras antes de sofrer a primeira interação [12]. Por se tratar de uma onda eletromagnética, a radiação γ não é passível de ser barrada; neste caso, o termo correto para descrever a forma de blindagem é atenuação. Isso significa que, para este tipo de radiação, a energia do fóton incidente é reduzida a níveis aceitáveis de dose, mas não pode ser completamente eliminada.

O grau de atenuação da radiação γ é dependente de quatro fatores

principais: da energia da radiação incidente, do número atômico e da densidade dos elementos que compõem o material de blindagem e da espessura da blindagem. A atenuação da radiação γ pode ser descrita pela EQ.1:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad \text{EQUAÇÃO 1}$$

Na equação apresentada, I é a intensidade da radiação após passar pela blindagem, I_0 é a intensidade inicial da radiação, μ é o coeficiente de atenuação total e x é a espessura da blindagem.

O coeficiente de atenuação μ representa a probabilidade da radiação sofrer atenuação e depende da interação da radiação com a matéria, que se dá por meio de três processos principais: efeito fotoelétrico, efeito *Compton* e produção de pares, que serão explicados adiante. Assim, o coeficiente de atenuação total de um material é dado pela soma dos coeficientes de atenuação de cada processo, como apresentado na EQ.2:

$$\mu = \mu_f + \mu_C + \mu_p \quad \text{EQUAÇÃO 2}$$

Na EQ.2, μ_f é o coeficiente de atenuação devido ao efeito fotoelétrico, μ_C é o coeficiente de atenuação devido ao efeito *Compton* e μ_p se refere ao coeficiente de atenuação devido à produção de pares.

3.2 Radioisótopos

Os radioisótopos são isótopos que apresentam atividade radioativa, ou seja, emitem radiação. Isótopos são elementos que apresentam o mesmo número atômico, porém massas diferentes; assim sendo, exibem estabilidades diferentes.

O uso da energia nuclear e das radiações é muito pouco divulgado, entretanto é enorme a gama de aplicações: fornecimento de energia elétrica, diagnóstico e tratamento doenças, estudo de animais e plantas e até detecção de fraturas em equipamentos industriais ^[10].

Na medicina nuclear, os radioisótopos são utilizados tanto em diagnóstico como em terapia de inúmeras patologias e disfunções. Como exemplo, têm-se o uso de iodo-131, que é ingerido por um paciente para diagnóstico de tireóide, e de samário-153, que é injetado em pacientes com metástase óssea, como paliativo para a dor ^[10].

3.3 Requisitos de projeto

O embalado compreende a embalagem e o conteúdo radioativo. De forma geral, os requisitos de projeto se referem à embalagem e a sua capacidade de conter o conteúdo radioativo durante o manuseio e o transporte do embalado, tanto em condições normais quanto em acidentes.

A embalagem consiste em um conjunto de componentes necessários

para encerrar completamente o conteúdo radioativo, podendo consistir de um ou mais invólucros ou recipientes, materiais absorventes, estruturas para espaçamento, blindagem para radiações e dispositivos para absorção de choques mecânicos e para isolamento térmico [11].

De acordo com a Norma, são estabelecidos requisitos gerais de projeto, os quais devem ser atendidos em qualquer tipo de embalado e, adicionalmente, requisitos específicos para cada tipo de embalado apresentado no item anterior. Devido à extensão da Norma, serão apresentados neste tópico os requisitos considerados fundamentais na concepção do projeto de um embalado.

Os embalados devem ser projetados de modo que: **a)** sejam fácil e seguramente manuseáveis e transportáveis, levando-se em consideração a massa, o volume e a forma dos mesmos; **b)** possam ser adequadamente fixados no meio de transporte; **c)** a integridade da contenção dos embalados não deve diminuir quando submetida a temperaturas ambientes variando de -40 °C a +55 °C.

Para o propósito deste trabalho foi selecionado o embalado Tipo B; esse embalado, com conteúdo radioativo limitado de acordo com o que estiver autorizado e especificado nos certificados de aprovação dos respectivos projetos, deve ser projetado de modo a: **a)** levar em conta, para os componentes da embalagem, a faixa de temperatura de -40 °C a +70 °C, com particular atenção aos pontos de congelamento do conteúdo radioativo líquido e à degradação potencial de materiais da embalagem, dentro deste intervalo de temperatura; **b)** continuar capacitado, após ser submetido aos ensaios prescritos na norma, ao cumprimento sem falhas dos requisitos aplicáveis de contenção e blindagem; **c)** levar em consideração os efeitos de calor capazes de:

I - alterar o arranjo, a forma geométrica ou o estado físico do conteúdo radioativo ou, caso o material radioativo esteja contido em um recipiente metálico (elementos combustíveis de reator nuclear, por exemplo), causar a fusão ou deformação do recipiente ou do material radioativo; ou

II - reduzir a eficiência da embalagem por dilatação térmica diferencial ou por fissuramento ou fusão do material da blindagem contra radiação; ou

III - em combinação com umidade, acelerar a corrosão.

CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nos capítulos anteriores, foi realizado o estudo da normatização e requisitos para a confecção de um embalado para o transporte de Mo-99. Neste capítulo, será apresentada a metodologia do estudo da viabilidade técnica para fabricação deste embalado, em âmbito nacional.

Para tanto, será realizado o procedimento esquematizado na FIG.2 e descrito a seguir.

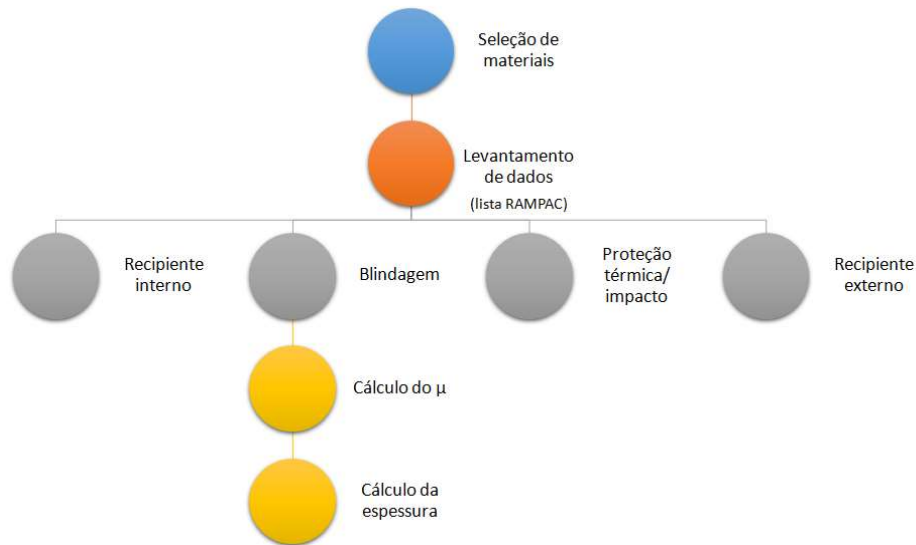


FIGURA 2. Procedimento utilizado no desenvolvimento do trabalho.

Será feita análise dos projetos de embalados encontrados na plataforma "Embalagem de Materiais Radioativos" (*Radioactive Material Packaging - RAMPAC* [12]), bem como a comparação das principais partes deste embalado com outros existentes.

Também foi realizada a seleção dos possíveis materiais que podem ser utilizados para a fabricação de um embalado, com o auxílio do programa CES EduPack e a metodologia desenvolvida por Ashby [8], levando em consideração os requisitos de projeto. O programa ESTAR foi utilizado para verificar a ocorrência de radiação de freamento enquanto o programa XCOM foi utilizado para o cálculo do coeficiente de atenuação da radiação gama de alguns dos materiais selecionados para compor a blindagem do embalado. De posse dos coeficientes de atenuação da radiação gama obtidos e da EQ.1, foram calculadas as espessuras necessárias para que a intensidade da radiação seja reduzida à metade (HVL) e a um décimo (TVL) de sua intensidade inicial.

3.2 Seleção de materiais

Metodologia Ashby

A seleção dos possíveis materiais que podem ser utilizados para a fabricação do embalado utilizando-se a metodologia desenvolvida por Ashby [8], que realiza a seleção de materiais e processos guiada pelo projeto, isto é, que utiliza como ponto de partida os requisitos funcionais do projeto.

Na FIG.3, se encontra um fluxograma que descreve sucintamente as etapas para o desenvolvimento de um projeto, seguindo a metodologia de Ashby.



FIGURA 3. O fluxograma de projeto. Partindo dos requisitos de projeto são encontradas três etapas para se chegar a especificação do produto: conceito, corporificação e detalhe.

Os requisitos de projeto devem ser estipulados de forma clara e concisa para que sejam delineadas as condições de contorno do “problema” a ser resolvido, ou seja, para que possam ser definidos os parâmetros e as limitações para o desenvolvimento do projeto. Seguindo o fluxograma de projeto, a primeira etapa é o desenvolvimento de conceitos para executar as funções esperadas pelo produto, cada uma baseada em um princípio de funcionamento. Neste estágio conceitual do projeto, todas as opções devem ser consideradas. A etapa seguinte é a corporificação, que envolve o dimensionamento dos componentes e a seleção de materiais que atendam aos requisitos de projeto. Nesse estágio, devem ser selecionados e desenvolvidos leiautes viáveis e, ao final, deve ser escolhido um para ser direcionado à etapa seguinte. O último estágio se refere ao projeto detalhado, em que ocorre a especificação de cada componente do produto.

Este trabalho envolve as duas primeiras etapas do processo de desenvolvimento de um projeto por meio da metodologia sugerida.

CAPÍTULO 4 EQUIPE

1. Luis Gallego Martinez (P)
2. Rodolfo Politano (P)
3. Cristiano Stefano Mucsi (P)
4. Isolda Costa (P)
5. Marcelo Alves de Oliveira (T)
6. Marcos Tadeu D’Azeredo Orlando (C) - UFES
7. Armando Cirilo de Souza (C) - UEMS
8. Francisco Carlos Ceoni (PD)

9. Luiz Alberto Tavares Pereira (PD)
9. Luis Augusto Mendes dos Reis (A)

(P): Pesquisador; (T): Técnico; (C): Colaborador Externo; (A): Alunos PPG+IC;
(PD): Pós-doc

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 PAZ, A.S. Tecnologia nacional na produção de radiofármacos. **Sociedade Brasileira de Controle de Contaminação**, ed. 45, p. 24-31, 2010. Disponível em: <www.sbcc.com.br/revistas_pdfs/ed_45/30.IPEN.pdf>. Acesso em: 27 mai. 2012.
- 2 SANTOS, S. Ministro visita fábrica de radiofármacos do Ipen – Site do MCTI. **IPEN**, 2012. Seção Notícias. Disponível em: <<http://www.ipen.br/sitio/?idz=1&idc=11490>>. Acesso em: 27 mai. 2012.
- 3 ARAÚJO, E.B. A Utilização do elemento tecnécio-99m no diagnóstico de patologias e disfunções dos seres vivos. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, São Paulo, 2005. Disponível em: <<http://qnint.s bq.org.br/qni/visualizarTema.php?idTema=51>>. Acesso em: 29 jul. 2014.
- 4 LENHARO, M. Mundo pode sofrer escassez de material radioativo para a medicina. **PORTAL G1**, São Paulo, 2014. Seção Ciência e Saúde. Disponível em: <<http://g1.globo.com/ciencia-e-saude/noticia/2014/01/mundo-pode-sofrer-escassez-de-material-radioativo-usado-em-medicina.html>>. Acesso em: 24 jun. 2014.
- 5 AQUINO, A.R.; VIEIRA, M.M.F. Molibdênio-99, crise e oportunidade. **Scientific American Brasil**, 2010. Edição 98. Disponível em: <http://www2.uol.com.br/sciam/artigos/molibdenio-99_crise_e_oportunidade_imprimir.html>. Acesso em: 11 jun. 2014.
- 6 CNEN e SBMN participam de reunião na França para discutir possível crise no fornecimento de molibdênio 99. **CNEN**, 2014. Seção Notícias. Disponível em: <<http://www.cnen.gov.br/noticias/lst-noticias-informe.asp?ano=2014&num=2>>. Acesso em: 11 jun. 2014.
- 7 AMARAL, F.; SAMPAIO, M. Reunião na França discute possível crise no fornecimento de radioisótopo. **Atividades Nucleares**, Ano 5, nº57, 2014. Disponível em: <<http://www.atividadesnucleares.com.br/newsletter/AN57.pdf>>. Acesso em: 11 jun. 2014.
- 8 ASHBY, M. **Seleção de Materiais no Projeto Mecânico**. 4. Ed. Rio de Janeiro, R.J.: Elsevier, 2012.
- 9 ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 3 ed. Porto Alegre, RS: Bookman Editora, 2006.
- 10 CARDOSO, E.M. **Programa de Integração CNEN – Módulo de Informação Técnica**. São Paulo, SP: CNEN, 1992.
- 11 COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Transporte de Materiais Radioativos**. São Paulo, SP: CNEN, 1988.
- 12 Package design no. 4001A/ Package Name: SAFSHIELD . **CROFT**.

Disponível em: <http://www.croftltd.com/products/prod_sheets/4001a.php>. Acesso em: 1 jun. 2014.

03.14 – Reforçamento de Vidros Borossilicatos para Encapsulamento de Rejeitos Radioativos

Responsável: Dr^a. Sonia Regina Homem de Mello Castanho

RESUMO

A vitrificação de rejeitos radioativos é atualmente aceita como um dos métodos mais seguros para o tratamento de resíduos radioativos nos 3 níveis de atividade. As matrizes vítreas destinadas à imobilização dos rejeitos radioativos devem possuir diversas propriedades essenciais como: boa durabilidade química, baixa condutividade térmica, alta resistência às radiações alfa, beta e gama. Dentre as especificações exigidas para esta aplicação, a durabilidade química é a que mais se relaciona com o meio (aterro) ao qual é estocado o rejeito vitrificado, pois é fundamental evitar a deterioração por dissolução em meio úmido. Embora já vem se constatando a boa atuação do Nb₂O₅ nos processos de cristalização e durabilidade química de vidros da família dos fosfatos[18] para a família dos vidros borossilicatos praticamente não foi encontrado relatos do uso de nióbio para esta aplicação. Este projeto se centrará na avaliação da influência da adição de Nb₂O₅ a vidros borossilicatos inserindo-os no atual sistema SiO₂-Na₂O-CaO-B₂O₃, em estudo no grupo de pesquisa, correlacionando as propriedades químicas e físicas visando obter composições que contemplem maior durabilidade química e estabilidade térmica.

1- INTRODUÇÃO

A demanda por eletricidade tem crescido rapidamente no mundo devido em parte, ao desenvolvimento de novas economias ascendentes como a China e a Índia [1]. Juntamente com o crescimento econômico, há um aumento nas atividades industriais que causam emissões de gases poluentes como CH₄ (metano), N₂O (óxido nitroso) e CO₂ (dióxido de carbono) [1]. Essas emissões cresceram 0,8% em 2014, chegando a 32.381 MtCO₂ (tonelada métrica), o que representa um aumento de 58% sobre os níveis registrados na década de 1990 [2]. Em dezembro de 2015, na 21^a Conferência das Partes (COP21) em Paris, foi adotado um novo acordo cujo objetivo central é estimular uma resposta

global à ameaça da mudança climática e intensificar a habilidade dos países para lidar com os impactos que decorrem dessas mudanças. Entre as soluções propostas para diminuir as emissões dos gases poluentes destacam-se: o fim do desmatamento sem reflorestamento consequente, a radicalização da queima de combustíveis fósseis e o investimento em fontes geradoras de energia de baixa emissão de poluentes, como por exemplo, a energia produzida por reatores nucleares.

No Brasil, mais da metade do sistema elétrico é hídrico e depende de usinas hidrelétricas que possuam reservatórios de regularização para garantir continuidade no atendimento da demanda inclusive nos períodos de seca [5]. Segundo dados da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) de 2016, o Brasil possui uma capacidade total de energia instalada de 154 GW [6], mas estima-se que entre 2002 e 2017 o Sistema Interligado Nacional (SIN) terá reduzido a capacidade de regularização de estoque de energia de 6,5 para 4,7 meses [5]. Do potencial hídrico que está disponível para exploração, 63% está localizado na região Norte [5], onde é cada vez menor a perspectiva de ampliação do potencial hídrico para se adaptar a demanda crescente, devido a problemas como: a topografia muito plana que dificulta a construção de reservatórios grandes, a grande variabilidade de vazão dos rios em períodos secos e úmidos e a existência de restrições apresentadas pela regulação socioambiental quanto ao uso do solo. Com isso, fontes alternativas de energia como a eólica e a solar ganham destaque e o Plano Decenal de Expansão (PDE) prevê que até 2024 a capacidade instalada de usinas eólicas deve alcançar 24GW e a de energia solar 7GW, onde a participação na capacidade total instalada será respectivamente de 11,6% e 3,3% [7,8]. Nesse aspecto, a energia nuclear desempenha extrema importância, pois além de ser uma fonte térmica barata e que opera em sua base, ela ainda possibilita que os reservatórios das usinas hidrelétricas tenham a regulação das fontes renováveis intermitentes como principal função [5]. Além disso, o fator de capacidade, que é a razão entre a energia de fato produzida por uma usina e sua capacidade nominal de produção, foi de 88% para as usinas nucleares em 2014, enquanto que para as usinas hidrelétricas esse fator atingiu 48% e para as eólicas 38% [5].

O funcionamento de uma usina nuclear é comparável ao de uma usina térmica convencional. Em ambas, uma fonte de calor é responsável pela evaporação da água que, sob alta pressão, gira uma turbina que é acoplada a um gerador elétrico [5]. Nas usinas térmicas convencionais a fonte de calor é proveniente da queima de combustíveis (carvão, gás natural, óleo diesel, bio massa, entre outros) e nas usinas nucleares a fonte de calor provém de uma reação de fissão nuclear [5]. Em ambos os processos, ocorre a geração de resíduos que potencialmente causam impacto ambiental. As usinas convencionais geram gases causadores do efeito estufa (GEE) enquanto que as usinas nucleares geram um conjunto de materiais radioativos, podendo estes serem reprocessados ou armazenados por longos períodos em repositórios, até que ocorra o total decaimento da radioatividade desses materiais [5].

As usinas nucleares durante a sua operação geram resíduos cujos teores de radioatividade emitidos irão depender do tipo do reator e da etapa do processo: resíduos de alta atividade (High-Level-Waste - HLW) são produzidos diretamente durante a fissão do urânio e plutônio [8]; resíduos de atividade média (Intermediate-Level-Waste - ILW) e baixa (Low-Level-Waste - LLW) são resultantes de operações como a limpeza dos sistemas de resfriamento dos reatores e tanques de armazenamento, e também da descontaminação de filtros, equipamentos e componentes metálicos que se tornaram radioativos devido ao uso nos reatores [11]. Como segurança, toda instalação de uma usina nuclear deve possuir um plano de gerência dos rejeitos dentro do contexto dos seus respectivos processos [11].

O nióbio é um elemento que possui baixa seção de choque para absorção de nêutrons térmicos (1,15 barn ou 10^{-24} cm²) [20], porém o fato de ser abundante no Brasil e de ser utilizado na usina nuclear como super-liga capaz de suportar as altíssimas temperaturas geradas na produção de energia o fazem um material promissor para atuar na área de vitrificação de rejeitos radioativos. O aumento da durabilidade química induzida pela utilização do nióbio em vidros fosfatos [18] motiva o estudo da adição do nióbio nos vidros borossilicatos, pois essa família de vidros é a mais utilizada como matriz imobilizadora de rejeitos radioativos e a literatura não reporta a utilização do referido óxido nessas matrizes, restando assim um campo novo a ser explorado. Neste contexto e, na falta de literatura reportando o uso do óxido de nióbio em vidros borossilicatos,

este trabalho avaliará da influência da adição de Nb_2O_5 a vidros pertencentes ao sistema $SiO_2-Na_2O-CaO-B_2O_3$.

2- Motivação

A motivação para o trabalho encontra-se na escassez de literatura relacionando a utilização de Nb_2O_5 como constituinte de vidros borossilicatos em aplicações como matriz para encapsulamento de rejeitos nucleares. Este plano de trabalho propõe a utilização de Nb_2O_3 na formulação desses vidros visando estudar a sua influência nas propriedades dos mesmos, a fim de se obter vidros com alta resistência química para serem usados como matriz encapsuladora de rejeitos radioativos. As ligas metálicas contendo Nb são utilizadas em usinas nucleares por apresentarem boa resistência à corrosão e resistência mecânica em altas temperaturas, como por exemplo, nos trocadores de calor. Neste plano de trabalho deseja-se estudar as possíveis interações entre o Nb e os elementos constituintes dos rejeitos radioativos na matriz dos vidros borossilicatos.

3- Resultados Esperados

Determinar novas composições e parâmetros de obtenção de vidros borossilicatos com adição de Nb adequados para inertizar rejeitos da atividade nuclear de intensidade. O estudo do comportamento do Nb a ser utilizado possibilitará determinar a concentração ideal desse elemento visando a menor taxa de lixiviação possível para os vidros produzidos, bem como estudar as ligações químicas realizadas pelo Nb na rede vítrea. Poderá se estimar a porcentagem máxima em massa de rejeitos adicionados na matriz, bem como estudar sua influência nas propriedades mecânicas e químicas dos vidros resultantes. Também importante consolidar ainda mais a colaboração com o ICMM, Madrid, Espanha.

4- Cronograma das Atividades

ATIVIDADES	TEMPO (MESES)			
	3	6	9	12

1 - Adequação de laboratório aquisição de insumos e equipamentos	X			
2 – Caracterizações das matérias primas		X		
Estudos das composições		X	X	X
Preparação dos vidros		X	X	X
Caracterização estrutural		X		X
Análise de resistência hidrolítica e			X	X
Propriedades mecânicas e térmicas			X	X
3 – Elaboração e redação de artigos			X	X
4 – Relatórios		X		X

Bibliografia

[1] IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Fifth Assessment Report (AR5) of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Geneva, Switzerland. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/report/ar5/syr>> Acesso em: 9 mai. 2016.

[2] IEA, 2015: Energy and Climate Change World Energy Outlook Special Report. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/weo-2015-special-report-energy-climate-change.html>>. Acesso em 14 ago. 2017.

[3] IEMA, Evolução das Emissões de Gases de Efeito Estufa no Brasil (1990 – 2013) Setor de Energia e Processos Industriais.

Disponível em:

<http://mediadrawer.gvces.com.br/oc/original/energia_industria_2015.pdf> .

Acesso em: 14 ago. 2017

[4] PEREIRA, N. M. Energia nuclear: da energia inesgotável à energia limpa.

Disponível em: <<http://www.ige.unicamp.br/site/publicacoes/dpct/Texto-32.doc>>. Acesso em: 11 ago. 2017.

[5] BIROL, F. Nuclear power. How competitive down the line? *IAEA Bulletin*, v.48, n. 2, p. 16-20, 2007. Disponível em:

<<http://www.iaea.org/Publications/Magazines/Bulletin/Bull482/pdfs/06Birol.pdf>>.

Acesso em: 11 ago. 2017.

- [6] SILVA, A. T. O Futuro da Energia Nuclear. Rev. USP-SP, v. 76, p. 34 – 43. 2008.
- [7] OJOVAN, M. I., BATYUKHNOVA, O. G. Glasses for Nuclear Waste Immobilization. WM'07 Conference Feb. 2007. Tucson, AZ.
- Disponível em: <<http://www.wmsym.org/archives/2007/pdfs/7061.pdf>>. Acesso em: 14 ago. 2017.
- [8] CAURANT, D., LOISEAU, P., MAJÉRUS, O., AUBIN-CHEVALDONNET, V., BARDEZ, I. QUINTAS, A. **Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Waste**. Nova Publishers. Paris. 2009.
- [9] DAY, D. E.; WU, Z.; RAY, C. S.; HRMA, P. Chemically durable iron phosphate glass wasteforms. **J. Non-Cryst. Sol.** V. 241, p. 1-12, 1998.
- [10] SILVA, A. C. **Vidros e vitrocerâmicos com alta concentração de metais obtidos a partir de resíduos industriais**. 2008. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [11] VIEIRA, H. **Avaliação da Cristalização e Durabilidade Química de Vidros Niobiofosfatos Visando a Imobilização de Rejeitos Radioativos**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [12] SAMUNEVA, B., KRALCHEV, ST., DIMITROV, V. Structure and optical properties of niobium silicate glasses. **J. Non-Cryst. Sol.** [v. 129, n° 1–3](#), 2. p. 54-63. 1991.
- [13] LOPES, J. H., MAGALHÃES, A., MAZALI, I. O., BERTRAN, C. A. Effect of Niobium Oxide on the Structure and Properties of Melt-Derived Bioactive Glasses. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 97 [12], p. 3843–3852. 2014.
- [14] SILVA, A.C. MELLO-CASTANHO, S.R.H. Silicate glasses obtained from fine silica powder modified with galvanic waste addition. **J. Non-Cryst. Sol.**, v.348, p. 211– 217, 2004.
- [15] SILVA, A.C. MELLO-CASTANHO, S.R.H. Vitrified galvanic waste chemical stability. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 27, p. 565–570, 2007.
- [16] ROTH, S. R. NEGAS, T. CONN, L. P. Phase Diagrams for Ceramists. The American Ceramic Society, Fig. 5321.
- [17] ROTH, S. R.; NEGAS, T. CONN, L. P. Phase Diagrams for Ceramists. The American Ceramic Society, Fig. 515.
- [18] JONGJAN, A.; WILKINS, A. L. Phase Relationships in the High-Lime Part of the System CaO-Nb₂O₅-SiO₂. *J. Less-Comm. Metals*. 19, p. 205. (1969).
- [19] ROPP, R. C.; WARREN, N. J. Molecular Glasses for Nuclear Waste Encapsulation. **Unit. Stat. Pat.** 4,351,749. 1982.

[20] REIS, S. T. ***Durabilidade Química de Vidros Sinterizados à Base de Fosfato de Ferro e Chumbo***. 1999. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.