

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

FERNANDO CABRAL LAGE

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, TÉRMICA E
MECÂNICA DE RESINAS EPÓXI A BASE DE ÓLEOS VEGETAIS
PARA APLICAÇÃO EM SOLDAGEM A ARCO COM ELETRODOS
REVESTIDOS**

BELO HORIZONTE

MARÇO, 2015

FERNANDO CABRAL LAGE

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, TÉRMICA E MECÂNICA DE
RESINAS EPÓXI A BASE DE ÓLEOS VEGETAIS PARA APLICAÇÃO EM
SOLDAGEM A ARCO COM ELETRODOS REVESTIDOS

Área de Concentração: Energia e Sustentabilidade

Orientador: Leandro Soares de Oliveira

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
da Universidade Federal de Minas Gerais,
como requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Mecânica.

BELO HORIZONTE

2015

L174p

Lage, Fernando Cabral.

Produção e caracterização química, térmica e mecânica de resinas epóxi a base de óleos vegetais para aplicação em soldagem a arco com eletrodos revestidos [manuscrito] / Fernando Cabral Lage. – 2015. xv, 103 f., enc.: il.

Orientador: Leandro Soares de Oliveira.

Dissertação (mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 98-103.

Bibliografia: f. 91-97.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Resinas epóxi - Teses. 3. Óleo de soja - Teses. 4. Soldagem - Teses. 5. Eletrodos - Teses. I. Oliveira, Leandro Soares de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 621(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Universitário
31270-901 - Belo Horizonte - MG

Tel.: +55 31 3409.5145

E-mail: cpgmec@demec.ufmg.br

**"PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, TÉRMICA E
MECÂNICA DE RESINAS EPÓXI A BASE DE ÓLEOS VEGETAIS
PARA APLICAÇÃO EM SOLDAGEM A ARCO COM ELETRODOS
REVESTIDOS."**

FERNANDO CABRAL LAGE

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "**Mestre em Engenharia Mecânica**", na área de concentração de "**Energia e Sustentabilidade**".

Dissertação aprovada no dia 25 de março de 2015.

Por:

Leandro Soares de Oliveira

Orientador - Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG

Antonio Ferreira Ávila

Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG

Vanessa de Freitas Cunha Lins

Departamento de Engenharia Química/UFMG

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me permitir estar aqui e aos Amigos Espirituais pelo auxílio nos momentos mais difíceis.

Agradeço ao meu Pai, Carlos, a minha Mãe, Patrícia (*in memoriam*) e também a Tia Annelise por sempre terem acreditado em mim e me incentivado. Aos meus irmãos, Paulo e Ricardo, agradeço por serem companheiros de todas as horas.

Ao meu orientador, Leandro, agradeço por estar sempre presente, prestando suporte e efetuando cobranças quando necessário. Aos professores do Departamento de Engenharia Mecânica, Antônio Ferreira Ávila e Alexandre Queiroz Bracarense, agradeço pelos ensinamentos nas áreas de compósitos e de soldagem, respectivamente. Aos professores Vanessa de Freitas Cunha Lins, do Departamento de Engenharia Química, e também aos professores Vicente Bueno e Paulo Modenesi, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, agradeço pelo valioso auxílio na análise metalográfica. À professora Irene Yoshida, do Departamento de Química, agradeço pela realização das análises térmicas.

Aos colegas do Laboratório de Biocombustíveis agradeço por serem companheiros de bate-papo e excelentes colegas de trabalho, com menção especial a Ana Paula, Andréia, Cibele, Daniela, Jean, Nádia, Sabrina, Tatiana e Verônica.

Aos alunos do Laboratório de Robótica, Soldagem e Simulação (LRSS) agradeço pela paciência e disponibilidade em ajudar, em especial a Aline, Ariel, Cláudio, Ezequiel, Gustavo, Marco e Pedro.

Ao Claudiney Dumont do SENAI por seu auxílio na realização dos ensaios de compressão.

E à Letícia que tem sido uma excelente companheira nesta reta final.

A todos que contribuíram direta e indiretamente neste trabalho agradeço de todo o coração.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fórmula estrutural do óxido de etileno.....	3
Figura 2 - Fórmula Estrutural do Éter Diglicidílico de Bisfenol A (DGEBA).....	4
Figura 3 - Reação de Produção de uma Resina Epóxi Polimérica a partir de Epicloroidrina e Bisfenol A (adaptada de BILLMEYER JR, 1984).....	4
Figura 4 - Reação de Produção de Ácido Peracético a partir de Ácido Acético e Peróxido de Hidrogênio (SWERN, 1970).....	5
Figura 5 - Reação de Epoxidação de uma Ligação Dupla.....	6
Figura 6 - Algumas reações paralelas indesejáveis que podem ocorrer durante a epoxidação (GOUD et. al., 2007).....	6
Figura 7 - Etapas de Cura de uma Resina Epóxi a partir de uma Amina Primária.....	10
Figura 8 - Etapa de Abertura do Anidrido na Cura de Epóxidos.....	11
Figura 9 - Esterificação de Adição na Cura de Epóxidos com Anidridos.....	11
Figura 10 - Esterificação de condensação na cura de Epóxidos com Anidridos.....	11
Figura 11 - Esterificação de Adição na Cura de Epóxidos com Anidridos.....	11
Figura 12 - Formação de Íons Oxônio e Íons Hidrogênio na Cura de Epóxidos com Anidridos.....	12
Figura 13 - diagrama do processo de soldagem a arco com eletrodos revestidos (MESSLER, 2004 - adaptada).....	15
Figura 14 - Diagrama de Fases Ferro-Carbono (CALLISTER, 1997 - adaptada).....	19
Figura 15 - Diagrama TRC para o resfriamento da Austenita (KOU, 2003 – adaptada).....	20
Figura 16 - Diagrama TTT para a formação da perlita e da bainita a partir do resfriamento da austenita.....	22
Figura 17 - Ilustração Esquemática para Medidas de Micro-Dureza.....	40
Figura 18 - Espectro Comparativo obtido em Infravermelho para o Óleo de Soja e para o Óleo de Soja Epoxidado.....	49
Figura 19 - Espectro Comparativo obtido em Infravermelho para o Óleo de Canola e para o Óleo de Canola Epoxidado.....	50
Figura 20 - Espectro em Infravermelho para a Resina Epóxi Comercial RenLam M.....	51
Figura 21 - Espectro no Infravermelho obtido para a resina epóxi comercial Barracuda AR-300.....	52
Figura 22 – Fotografias de algumas imagens para medida de ângulo de contato de água.....	53
Figura 23 - Espectro em Infravermelho para o Óleo de Soja Epoxidado preparado com ácido cítrico e curado com anidrido maleico.....	55
Figura 24 - Espectro em Infravermelho comparativo do Óleo de Soja Epoxidado preparado com ácido cítrico antes e depois do processo de cura.....	55

Figura 25 - Espectro em Infravermelho para o Óleo de Soja Epoxidado preparado com ácido acético e curado com anidrido maleico.....	56
Figura 26 - Espectro em Infravermelho comparativo do Óleo de Soja Epoxidado preparado com ácido acético antes e depois do processo de cura.....	56
Figura 27 - Análise Termogravimétrica para Óleo de Soja Epoxidado (Ácido Acético) curado com Anidrido Maleico.....	59
Figura 28 - Análise Termogravimétrica para Óleo de Soja Epoxidado (Ácido Cítrico) curado com Anidrido Maleico.....	59
Figura 29 - Análise Termogravimétrica para a Resina Epóxi RenLam M curada com o agente de cura comercial Ren HY-956.....	60
Figura 30 - Análise Termogravimétrica para a Resina Epóxi RenLam M curada com anidrido maleico.....	61
Figura 31 - Fotografia de cordão de solda produzido com eletrodo revestido convencional E6013 (sem ampliação).....	63
Figura 32 - Cordões de Solda obtidos para Soldagem com Eletrodo Revestido com Óleo de Soja Epoxidado (com 6% de Feldspato de potássio – fotografia sem ampliação).....	64
Figura 33 - Cordões de Solda obtidos para Soldagem com Eletrodo Revestido com Óleo de Soja Epoxidado (sem adição de feldspato de potássio – fotografia sem ampliação).....	64
Figura 34 - Cordões de Solda obtidos em Soldagem com Eletrodo Revestido com Resina Epóxi RenLam M (com 6% de Feldspato de potássio – fotografia sem ampliação).....	65
Figura 35 - Cordões de Solda obtidos em Soldagem com Eletrodo Revestido com Resina Epóxi RenLam M (sem adição de feldspato de potássio – fotografia sem ampliação).....	65
Figura 36 - Fotografias da Macroestrutura dos Diversos Cordões de Solda Produzidos (sem ampliação).....	66
Figura 37 - Microestrutura do metal de base aço-carbono A36 (ampliação de 1000 vezes).....	68
Figura 38 - Microestrutura do cordão de solda obtido para a soldagem com eletrodo de resina epóxi comercial RenLam M como aglomerante e com 6% de feldspato de potássio - região central.....	69
Figura 39 - Microestrutura do cordão de solda obtido para a soldagem com eletrodo de resina epóxi comercial RenLam M como aglomerante e com 6% de feldspato de potássio - região central.....	69
Figura 40 - Microestrutura do cordão de solda obtido para a soldagem com eletrodo de resina epóxi comercial RenLam M como aglomerante e com 6% de feldspato de potássio - região direita.....	70
Figura 41 - Microestrutura do cordão de solda obtido para a soldagem com eletrodo de resina epóxi comercial RenLam M como aglomerante e com 6% de feldspato de potássio - região direita.....	71

Figura 42 - Microestrutura do cordão de solda obtido para a soldagem com eletrodo de resina epóxi comercial RenLam M como aglomerante e sem adição de feldspato de potássio - região central do cordão.....	72
Figura 43 - Microestrutura do cordão de solda obtido para a soldagem com eletrodo de resina epóxi comercial RenLam M como aglomerante e sem adição de feldspato de potássio - região central do cordão.....	72
Figura 44 - Microestrutura do cordão de solda obtido para a soldagem com eletrodo de resina epóxi comercial RenLam M como aglomerante e sem adição de feldspato de potássio - região esquerda do cordão. μm	74
Figura 45 - Microestrutura do cordão de solda obtido para a soldagem com eletrodo de resina epóxi comercial RenLam M como aglomerante e sem adição de feldspato de potássio - região esquerda do cordão.....	74
Figura 46 - Comparativo entre amostras soldadas com eletrodo revestido com resina epóxi RenLam M com e sem adição de feldspato de potássio (ampliação de 500 vezes – centro do cordão de solda).	75
Figura 47 - Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e 6% de adição de feldspato de potássio – região central do cordão.....	76
Figura 48 - Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e 6% de adição de feldspato de potássio – região central do cordão.....	77
Figura 49 - Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e 6% de adição de feldspato de potássio – região direita do cordão.....	77
Figura 50 - Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e 6% de adição de feldspato de potássio – região direita do cordão.....	78
Figura 51 - Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e sem adição de feldspato de potássio – região central do cordão.....	79
Figura 52 - Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e sem adição de feldspato de potássio – região central do cordão.....	79
Figura 53 - Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e sem adição de feldspato de potássio – região direita do cordão.....	80
Figura 54 - Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e sem adição de feldspato de potássio – região direita do cordão.....	80
Figura 55 - Micrografia do cordão de solda preparado utilizando o eletrodo rutílico convencional E6013 - região central do cordão.....	81
Figura 56 - Micrografia do cordão de solda preparado utilizando o eletrodo rutílico convencional E6013 – região central do cordão.....	82

Figura 57 - Micrografia do cordão de solda preparado utilizando o eletrodo rutilico convencional E6013 - região direita do cordão.....	82
Figura 58 - Micrografia do cordão de solda preparado utilizando o eletrodo rutilico convencional E6013 - região direita do cordão.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - funções de alguns dos constituintes dos eletrodos revestidos (MESSLER, 2004 - adaptado).....	17
Tabela 2 - Quantidades de reagentes utilizadas na epoxidação dos óleos vegetais.....	29
Tabela 3 - Quantidades de reagentes utilizadas para a produção de ésteres metílicos de óleo de soja e de canola epoxidados.....	30
Tabela 4 - Reagentes e Condições Experimentais para a Produção de Óleo de Soja Epoxidado utilizando Ácido Cítrico.....	31
Tabela 5 - Guia referência para a medida das massas de amostra na determinação do índice de iodo (ASTM D5554-95, adaptada).....	32
Tabela 6 - Relação de valores de peso equivalente em epóxi e peso equivalente em hidrogênios ativos/anidrido para reticulação de cura.....	35
Tabela 7 - Composição típica de um eletrodo rutílico E6013 e funções dos componentes (Welding Process Handbook, 2003).....	38
Tabela 8- Especificação de Composição de Composição Química para Aço-Carbono A36 (adaptado de ASTM A36/A36M - 1997).....	39
Tabela 9 - dados de índice de iodo para diversos óleos vegetais e os correspondentes valores de teor máximo de oxigênio oxirano.....	42
Tabela 10 - Dados de índice de iodo para os óleos epoxidados produzidos e conversão de ligações duplas.....	43
Tabela 11 - Resultados da determinação de teor de oxigênio oxirano.....	45
Tabela 12 - Valores de viscosidade dinâmica, densidade e viscosidade cinemática para as resinas produzidas e para as matérias-primas correspondentes.....	47
Tabela 13- Dados obtidos das Medidas de Ângulo de Contato de Água das Resinas Epóxi Curadas.....	53
Tabela 14 - Dados obtidos de Temperatura de Transição Vítea (Tg) para as Amostras Curadas.....	57
Tabela 15 - Comparativo de Resultados de Temperatura de Transição Vítea com os Dados da Literatura.....	58
Tabela 16 - Resultados Preliminares de Ensaio de Compressão para Óleos de Soja Epoxidados em Comparação com a Resina Epóxi Comercial RenLam M.....	62
Tabela 17 - Dados obtidos de Análise Macrográfica: Diluição, Penetração da Solda e Teor de Carbono Estimado pela Diluição.....	67
Tabela 18 - Resultados de Micro-Dureza para o Metal Base Aço Carbono A36.....	84
Tabela 19 - Resultados de Micro-Dureza para a Zona Termicamente Afetada e para o Cordão de Solda.....	85
Tabela 20 - Resultados da Análise do Teor de Oxigênio no Metal de Solda.....	86

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	2
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	2
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1	RESINAS EPÓXI E SUAS APLICAÇÕES.....	3
3.2	EPOXIDAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	5
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS EPOXIDADOS.....	8
3.4	RETICULAÇÃO DE CURA – RESINAS EPÓXI E ÓLEOS VEGETAIS EPOXIDADOS	9
3.4.1	Aminas.....	9
3.4.2	Anidridos.....	10
3.4.3	Caracterização das Resinas após Processo de Cura.....	12
3.4.4	O Estado da Arte em Reticulação de Cura de Óleos Vegetais Epoxidados	12
3.5	PRODUÇÃO DE ELETRODOS REVESTIDOS PARA SOLDAGEM MANUAL (SMAW).....	14
3.6	TÓPICOS EM METALURGIA GERAL	18
3.6.1	Ferrita	21
3.6.2	Cementita	21
3.6.3	Perlita	21
3.6.4	Martensita.....	21
3.6.5	Bainita.....	22
3.7	CLASSIFICAÇÃO DO IIW PARA MICROESTRUTURAS DE ZONA FUNDIDA.....	23
3.7.1	Ferrita Primária de Contorno de Grão	23
3.7.2	Ferrita Poligonal Intragranular	23
3.7.3	Ferrita com Segunda Fase Alinhada	24
3.7.4	Ferrita com Segunda Fase Não-Alinhada.....	24
3.7.5	Ferrita Acicular.....	24
3.7.6	Bainita Superior e Bainita Inferior	24
3.7.7	Perlita	25
3.7.8	Martensita em Ripas.....	25

3.7.9	Martensita Maclada (Lenticular).....	25
3.8	INFLUÊNCIA DE ALGUNS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SOLDAGEM 25	
3.8.1	Efeito do Carbono.....	25
3.8.2	Efeito do Oxigênio	26
3.8.3	Efeito do Hidrogênio	26
3.8.4	Efeito do Nitrogênio	26
3.9	ENSAIO DE DUREZA.....	27
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1	PREPARAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS EPOXIDADOS.....	27
4.1.1	Processo de Epoxidação com Utilização de Ácido Acético	27
4.1.2	Preparação dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Epoxidados	29
4.1.3	Produção de Óleo de Soja Epoxidado com Utilização de Ácido Cítrico em Substituição a Ácido Acético.....	30
4.2	DETERMINAÇÃO DE ÍNDICE DE IODO	32
4.3	DETERMINAÇÃO DE TEOR MÁSSICO DE OXIGÊNIO OXIRANO ...	33
4.4	DETERMINAÇÃO DE VISCOSIDADE	33
4.5	RETICULAÇÃO DE CURA.....	34
4.6	CARACTERIZAÇÃO POR ENSAIO DE COMPRESSÃO	36
4.7	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	36
4.8	CARACTERIZAÇÃO POR MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO	37
4.9	CARACTERIZAÇÃO POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	37
4.10	PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS REVESTIDOS	38
4.11	ANÁLISE METALOGRAFICA	39
4.12	ENSAIO DE DUREZA.....	40
4.13	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE OXIGÊNIO DO METAL DE SOLDA 41	
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	DETERMINAÇÃO DE ÍNDICE DE IODO	41
5.2	MEDIDA DE TEOR MÁSSICO DE OXIGÊNIO OXIRANO	44
5.3	MEDIDA DE VISCOSIDADES	47

5.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) – ÓLEOS VEGETAIS E ÓLEOS VEGETAIS EPOXIDADOS	49
5.5	MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO	52
5.6	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) – ÓLEOS VEGETAIS EPOXIDADOS ANTES E DEPOIS DO PROCESSO DE CURA	54
5.7	ANÁLISE TÉRMICA	57
5.8	ENSAIOS DE COMPRESSÃO	61
5.9	SOLDAGEM COM ELETRODOS REVESTIDOS E ANÁLISE MACROGRÁFICA	63
5.10	ANÁLISE DE MICROESTRUTURA	68
5.11	ENSAIO DE DUREZA	84
5.12	MEDIDA DE TEOR DE OXIGÊNIO DO METAL DE SOLDA	86
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	87
7.	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	89
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
9.	ANEXOS	98

LISTA DE SÍMBOLOS

AEW: anhydride equivalent weight - sigla em inglês para Peso Equivalente de Anidrido.

AHEW: active hydrogen equivalent weight - sigla em inglês para Peso Equivalente de Hidrogênios Ativos.

A_i : número atômico do elemento iodo.

A_o : número atômico do elemento oxigênio.

DGEBA: sigla em inglês para *diglycidyl ether of bisphenol A* – éter diglicidílico de bisfenol A.

DSC: *Differential Scanning Calorimetry* - sigla em inglês para Calorimetria Diferencial de Varredura.

DTA: análise térmica diferencial.

DTG: análise termogravimétrica diferencial.

EEW: sigla em inglês para *Epoxide Equivalent Weight* – Peso Equivalente em Epóxi.

FTIR: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – sigla em inglês para Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.

IIW: *International Institute of Welding* – sigla em inglês para Instituto Internacional de Soldagem.

IV: *Iodine Value* - sigla em inglês para índice de iodo.

IV_f : índice de iodo do óleo epoxidado produzido.

IV_o : índice de iodo de determinado óleo vegetal.

OO_e : percentual experimental de oxigênio oxirano

OO_t : percentual teórico de oxigênio oxirano.

SAE: Society of Automotive Engineers – sigla em inglês para Sociedade de Engenheiros Automotivos.

SMAW: *Shielded Metal Arc Welding* - sigla em inglês para Soldagem a Arco com Eletrodos Revestidos.

T_g : temperatura de transição vítrea - correspondente a *Glass Transition Temperature* em inglês.

TGA: análise termogravimétrica.

TRC: Transformação por Resfriamento Contínuo.

TTT: Temperatura-Tempo-Transformação.

ZTA: Zona Termicamente Afetada.

RESUMO

Tendo em vista a preocupação cada vez maior em substituir derivados de petróleo por fontes renováveis na produção de resinas epóxi, foi estudada extensivamente a produção de vários óleos vegetais epoxidados utilizando a metodologia reportada na literatura com a produção a partir de ácido peracético gerado in situ mediante catálise heterogênea. Foram produzidos também ésteres metílicos de ácidos graxos como uma maneira de reduzir a viscosidade das resinas de fontes renováveis, viabilizando a sua aplicação na produção de lubrificantes. Um novo método de epoxidação, mais ambientalmente favorável, foi desenvolvido a partir da substituição de ácido acético por ácido cítrico, produzindo resinas com conversão relativa em oxigênio oxirano de 77 %. Foi realizada a caracterização das resinas termoplásticas por índice de iodo, oxigênio oxirano, viscosidade e espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier. Os óleos de soja epoxidados produzidos com ácido acético apresentam teor de oxigênio de 7 % m/m, superior ao das resinas comerciais RenLam M e Barracuda AR-300. A cura dos óleos vegetais epoxidados produzidos com ácido cítrico e ácido acético foi realizada com anidrido maleico, produzindo resinas termofixas de boa flexibilidade aparente e que podem ser posteriormente adicionadas à formulação das resinas comerciais como forma de aumentar a tenacidade. A caracterização das resinas curadas foi realizada por análise térmica, ângulo de contato de água, infravermelho e ensaio de compressão. A aplicação final das resinas produzidas como aglomerantes na produção de eletrodos revestidos produziu soldas de boa qualidade, mas com microestrutura fina e dura, baseada em martensita, bainita e ferrita-carboneto. Entretanto, a utilização da resina epóxi comercial RenLam M com a adição do estabilizante feldspato de potássio ao revestimento produziu os melhores resultados, com ótima estabilidade do arco elétrico e microestrutura com elevado teor de ferrita acicular, mantendo uma boa perspectiva para trabalhos futuros.

Palavras-chave: resina epóxi, óleo de soja epoxidado, fontes renováveis, soldagem, eletrodos revestidos.

ABSTRACT

Regarding the worldwide growing concern in replacing petroleum-based materials in the production of the epoxy resins, the production of epoxidized vegetable oils using *in situ* generated peracetic acid with heterogeneous catalysis was studied extensively. The production of epoxidized fatty acid methyl esters was studied as an alternative to reduce viscosity of the epoxy resins from renewable resources, making possible to use them in the lubricant production. A novel and more sustainable epoxidation method was developed replacing acetic acid with citric acid and epoxidized vegetable oil and the relative conversion to oxirane was found to be about 77 %. Characterization of the thermoplastic resins was performed with iodine value, oxirane oxygen, viscosity determination, and also with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Epoxidized soybean oil produced with acetic acid oxirane oxygen content (7 % wt/wt) was found to be greater than commercial epoxy resins RenLam M and Barracuda AR-300. Epoxidized vegetable oils crosslink was performed with maleic anhydride hardener and flexible thermoset resins were produced: these resins could be later added to commercial epoxy resins as a manner to increase toughness. Thermoset resins characterization was carried out with FTIR, thermal analysis, water contact angle and compressive test. Produced epoxy resins were applied in the production of coated electrodes in the Shielded Metal Arc Welding (SMAW) process, resulting in a good-quality weld, with a fine and hard microstructure based on martensite, bainite, and ferrite-carbide aggregate, though. However, utilization of commercial epoxy RenLam M with potassium feldspar showed the best results in terms of hardness and microstructure: a high-content of acicular ferrite was detected in micrography, showing a good perspective to future work.

Keywords: epoxy resin, epoxidized soybean oil, renewable resources, welding, coated electrodes.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos vinte anos tem havido uma preocupação cada vez maior com o tema da sustentabilidade. Neste sentido, diversos pesquisadores têm trabalhado na substituição de derivados de petróleo por fontes mais ecologicamente corretas na produção de resinas epóxi (ESPINOSA PÉREZ et. al., 2009; KIM e SHARMA, 2012; DINDA et. al., 2008; GOUD et. al., 2007).

A principal matéria-prima deste trabalho na produção de óleos vegetais epoxidados é o óleo de soja, tendo em vista o seu baixo custo, grande disponibilidade em território brasileiro e ainda por estar bem reportado na literatura. A exportação de óleo de soja no primeiro semestre de 2012, por exemplo, foi superior a um milhão de toneladas (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – 2013).

No presente trabalho, a aplicação proposta dos óleos vegetais epoxidados é como aglomerantes no processo de soldagem a arco com eletrodos revestidos. Esta técnica de soldagem foi um dos principais processos utilizados mundialmente ao longo do século XX e dentre as vantagens de tal processo estão o baixo custo de equipamento, a disponibilidade para soldagem em várias posições, a simplicidade de operação e a possibilidade de soldagem em áreas remotas (MARQUES et. al., 2008). Entretanto, um dos principais problemas enfrentados pela indústria é a questão do armazenamento dos eletrodos convencionais, que tendem a absorver grandes quantidades de umidade, extremamente prejudicial ao processo de soldagem (VAZ et. al. 2012), pois pode gerar a fragilização por hidrogênio. Neste sentido, VAZ e colaboradores (2012) desenvolveram um eletrodo impermeável à base de polímeros em solução como substitutos para os aglomerantes convencionais silicato de sódio e de potássio, eliminando a necessidade de manutenção dos eletrodos em estufa e secagem prévia a 200°C antes de realizar a soldagem. Entretanto, o eletrodo foi desenvolvido com revestimento do tipo básico e ainda não há nenhum trabalho na literatura com o revestimento rutilico. A absorção de umidade pelas resinas epóxi limita a aplicabilidade das mesmas em áreas como materiais compósitos (WANG e ZUO, 2009), podendo chegar a 1,05% para a resina epóxi RenLam M (Huntsman, Salt Lake City, EUA) após a cura

num período de 14 dias (dado do fabricante). De qualquer forma, espera-se que as resinas epóxi produzidas apresentem menor absorção de umidade em relação aos eletrodos convencionais.

Os eletrodos rutilicos estão largamente disponíveis no mercado e a um preço bastante acessível, mas, assim como os eletrodos básicos convencionais, tendem a absorver considerável quantidade de umidade do meio ambiente e idealmente devem ser mantidos em estufas para melhor conservação e posterior desempenho na soldagem.

Diante do exposto, neste trabalho serão produzidas resinas epóxi à base de óleo de soja para aplicação em revestimento de eletrodos rutilicos para o processo de soldagem manual (SMAW), visando a princípio à produção ambientalmente correta de eletrodos com boas propriedades em soldas e com vantagens em relação aos eletrodos convencionais, pela introdução de componentes oriundos de fontes renováveis.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Os principais objetivos deste trabalho foram a produção sustentável de resinas epóxi com elevado teor de oxigênio oxirano à base de óleos vegetais e avaliação da viabilidade de utilizá-las como aglomerantes em substituição ao silicato de potássio na produção de eletrodos rutilicos para a soldagem a arco com eletrodos revestidos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Preparação de resinas epóxi utilizando diferentes óleos vegetais como matéria-prima;
- Preparação de resinas sob diferentes condições de processamento;
- Caracterização físico-química das resinas preparadas;
- Preparação de fluxos de eletrodos revestidos utilizando as resinas preparadas e a resina epóxi comercial RenLam M e avaliação do desempenho dos respectivos eletrodos em soldagem manual;

- Caracterização mecânica das resinas curadas por ensaio de compressão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir será apresentado o estado da arte de cada um dos temas estudados para a realização deste trabalho.

3.1 RESINAS EPÓXI E SUAS APLICAÇÕES

LEE e NEVILLE (1982) definiram as resinas epóxi como moléculas que contêm mais de um grupo α -epóxi e que são capazes de se transformar em uma estrutura termofixa útil. As resinas epóxi são termoplásticas antes do processo de cura e termofixas após o mesmo. A fórmula estrutural do epóxido mais simples, o óxido de etileno, é mostrada na Figura 1.

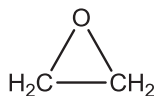


Figura 1 - Fórmula estrutural do óxido de etileno.

As resinas epóxi são usadas em grande escala em aplicações estruturais e especializadas em materiais compósitos, oferecendo elevada resistência mecânica, baixa contração, ótima adesão a vários substratos, bom isolamento elétrico, resistência química a uma vasta gama de solventes, baixo custo e baixa toxicidade (BOYLE et. al. 2001), além de facilidade de cura e baixa viscosidade (LEE e NEVILLE, 1982). LEE e NEVILLE (1982) ressaltaram, entretanto, que para obter uma boa resistência química é importante uma seleção adequada de um agente de cura, embora, em geral, a maioria delas apresentem resistências muito altas a bases e ácidos.

A resina epóxi comercial mais utilizada é o éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA, *diglycidyl ether of bisphenol A*, na sigla em inglês), composto cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 2.

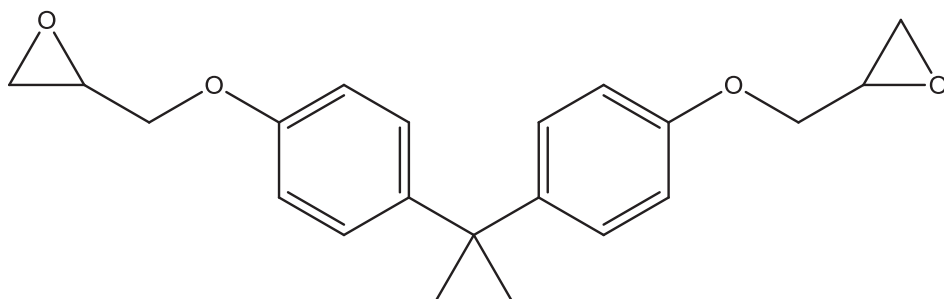


Figura 2 - Fórmula Estrutural do Éter Diglicídico de Bisfenol A (DGEBA).

O mais importante material precursor para as resinas epóxi é a epícloroidrina, utilizada na produção de quase todas as resinas epóxi comerciais (BOYLE et. al., 2001). Um exemplo de preparação de resina epóxi polimérica é mostrado na Figura 3, em que se condensa a epícloroidrina com o bisfenol A (BILLMEYER JR., 1984).

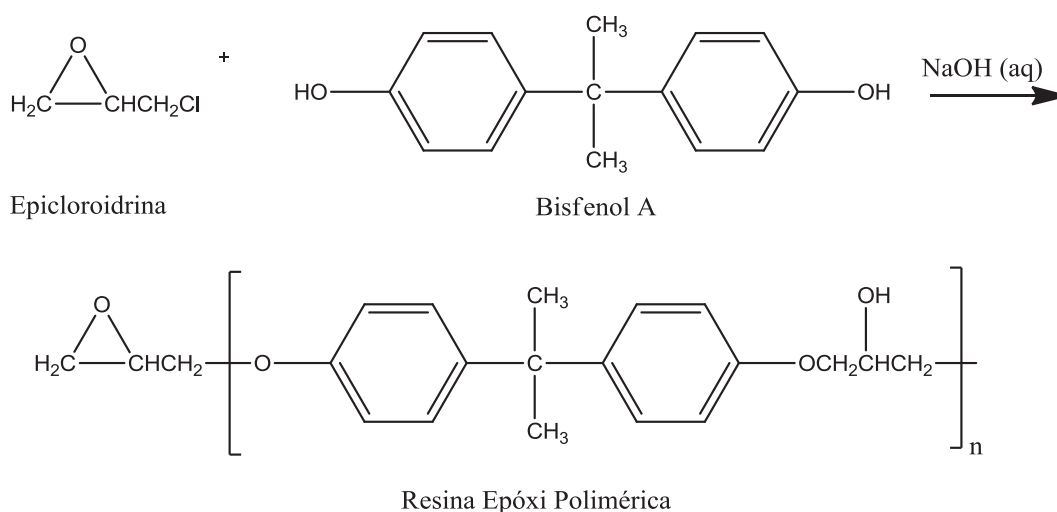


Figura 3 - Reação de Produção de uma Resina Epóxi Polimérica a partir de Epícloroidrina e Bisfenol A (adaptada de BILLMEYER JR, 1984).

As principais aplicações das resinas epóxi na indústria, embora não se limitando a, são (LEE, NEVILLE, 1982):

- Como adesivos para estruturas em aviação e para compostos para cobertura de concreto;
- Para reparação de plásticos, navios, automóveis, etc;
- Como compostos de selagem na construção de edifícios e rodovias e em aplicações com requisito de elevada resistência química;

- Como compostos para envasamento e para impregnação nos equipamentos elétricos e eletrônicos;
- Como compostos de laminação para aplicação em fuselagem e em mísseis e para acessórios de ferramentas.

Devido à elevada reatividade do anel epóxido, as resinas epóxi podem ser utilizadas como materiais precursores para a síntese de uma vasta gama de produtos, como alcoóis, glicóis, alcanolaminas, compostos carbonílicos, olefinas e até polímeros como poliésteres e poliuretanos (DINDA et. al., 2008).

3.2 EPOXIDAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais epoxidados são uma alternativa às resinas epóxi produzidas a partir de derivados de petróleo e apresentam diversas aplicações como: agentes plastificantes e estabilizantes para resinas de PVC para melhorar a flexibilidade e a tenacidade; e para conferir ao polímero estabilidade térmica e proteção contra a radiação ultravioleta (GOUD et. al. 2007). Para aumentar a tenacidade sem prejuízo significativo para as outras propriedades mecânicas, de 5 a 10 % de óleos vegetais epoxidados devem ser adicionados às resinas comerciais (OLIVEIRA COSTA, 2001).

O processo de epoxidação de óleos vegetais ocorre em duas etapas. Na primeira delas, ácido acético reage com peróxido de hidrogênio para a produção de ácido peracético, em uma catálise ácida:

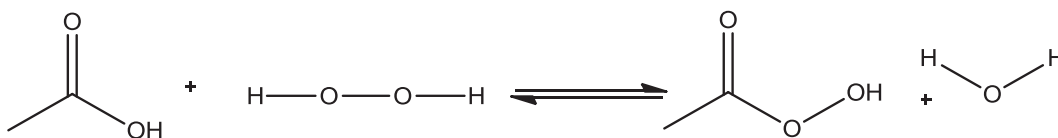


Figura 4 - Reação de Produção de Ácido Peracético a partir de Ácido Acético e Peróxido de Hidrogênio (SWERN, 1970).

Esta reação é impraticavelmente lenta caso não haja um catalisador ácido forte presente, como o ácido sulfúrico ou uma resina ácida de troca iônica, e a constante de equilíbrio vale aproximadamente 3 à temperatura de 0°C (SWERN, 1970). Para a produção com ácido fórmico, a reação da Figura 4 seria similar e se produziria ácido peroxifórmico.

Na segunda etapa, o ácido peracético reage com as insaturações presentes no óleo, levando à formação de um anel epóxido (Figura 5).



Figura 5 - Reação de Epoxidação de uma Ligação Dupla.

Entretanto, o anel epóxido é extremamente instável e a ocorrência de reações paralelas indesejáveis é muito frequente, conforme os exemplos mostrados na Figura 6. Um ajuste da quantidade de ácido utilizada é de extrema importância, uma vez que todas estas reações são catalisadas por um ácido forte (GOUD et. al., 2007).

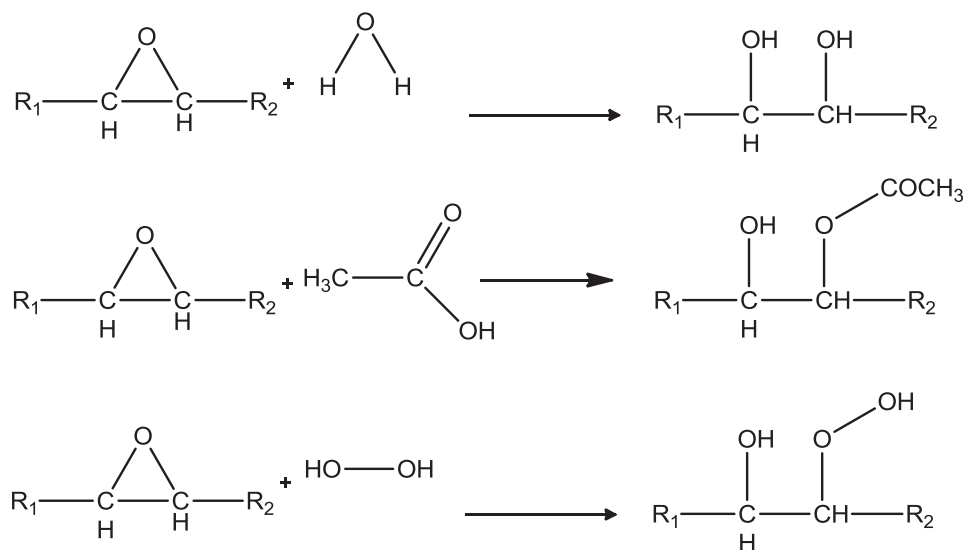


Figura 6 - Algumas reações paralelas indesejáveis que podem ocorrer durante a epoxidação (GOUD et. al., 2007).

A utilização de uma resina ácida de troca iônica como a Amberlite IR 120H minimiza a ocorrência de reações paralelas, contrariamente ao ácido sulfúrico concentrado, que é menos seletivo. Esta resina é hidrofílica, de modo que somente o ácido peracético formado é capaz de penetrar nos poros de sua estrutura, diferentemente do óleo vegetal utilizado ou mesmo do óleo epoxidado, que são constituídos por moléculas maiores. Dessa forma, a

degradação do anel oxirano ocorre apenas na superfície deste polímero (COONEY, 2009).

Outra vantagem da utilização da resina de troca iônica Amberlite IR-120H é a sua reutilização por até três vezes sem perda significativa de atividade catalítica (MUNGROO et. al., 2008). Em comparação com rotas de produção que envolvem o ácido sulfúrico como catalisador, há uma economia significativa na etapa de purificação.

Vários trabalhos que envolvem epoxidação de óleos vegetais foram publicados nos últimos anos, com óleos distintos, mediante catálise homogênea, catálise heterogênea e até mesmo sem catalisador, neste último caso para a produção com ácido fórmico como carregador de oxigênio. BOYACÁ e BELTRÁN (2010) prepararam óleo de soja epoxidado com 6,4 % de oxigênio oxirano utilizando ácido peracético gerado *in situ* a partir de ácido acético glacial e peróxido de hidrogênio 30 % por catálise homogênea com ácido sulfúrico.

O trabalho de DINDA e colaboradores (2008) envolveu epoxidação de óleo de semente de algodão com ácido acético glacial e ácido fórmico, peróxido de hidrogênio 50 % e os seguintes catalisadores ácidos inorgânicos: ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico e ácido sulfúrico. As principais conclusões deste trabalho, em termos de conversão relativa em oxigênio oxirano, foram: o ácido acético é um carregador de oxigênio mais efetivo que o ácido fórmico; o ácido sulfúrico apresentou os melhores resultados como catalisador dentre todos os testados; e a temperatura ótima foi de 60°C, em um tempo de reação de 6 h. O valor máximo de conversão relativa em oxigênio oxirano obtido foi de 77%.

No trabalho de GOUD et. al. (2007), foi produzido o óleo de karanja (*Pongamia Glabra*) epoxidado utilizando a resina de troca iônica Amberlite IR-120H e ácido peracético gerado *in situ*. Foi obtida a conversão máxima em oxigênio oxirano de 85 % com um tempo de reação de 4 h e uma temperatura de 70°C, com a relação ácido acético:ligação dupla:peróxido de hidrogênio ajustada para 0,5:1,0:1,5.

Óleo de soja epoxidado e óleo de pinhão-manso epoxidado foram preparados no trabalho de MEYER (et. al., 2008), com a produção *in situ* de ácido fórmico, com a utilização de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio 50%. As conversões máximas em oxigênio oxirano obtidas foram de 87,4% e 83,3% para o óleo de soja epoxidado e para o óleo de pinhão-manso epoxidado, respectivamente.

No trabalho de MUNGROO e colaboradores (2008) foi produzido óleo de canola epoxidado através de ácido acético e peróxido de hidrogênio mediante catálise heterogênea com Amberlite IR-120H. Foram avaliados fatores como o tempo de reação, temperatura e quantidades de catalisador, ácido acético e peróxido de hidrogênio. Foi obtida na temperatura de 65°C e em 5 h de reação uma conversão relativa em oxigênio oxirano de 90%.

Um método alternativo de epoxidação envolve a produção prévia de ésteres metílicos de ácidos graxos e também de ésteres alílicos. Uma das principais razões para isso é a aplicação para a produção de lubrificantes: a alta viscosidade dos óleos vegetais epoxidados (como, por exemplo, o óleo de soja epoxidado) está acima da especificação SAE para lubrificantes e por isso foi desenvolvida esta alternativa, que reduz significativamente a viscosidade do óleo epoxidado pela quebra da molécula de triglicerídeo (CAMPANELLA et. al., 2008).

MUSHTAQ e colaboradores (2011) desenvolveram um trabalho com a produção de ésteres metílicos de óleo de pinhão-manso epoxidados. Foram comparados os carregadores de oxigênio ácido fórmico e ácido acético, com e sem o uso de solvente n-hexano; para o caso do ácido acético, empregou-se ácido sulfúrico na proporção 1,5% m/m como catalisador. A conversão máxima em oxigênio oxirano obtida foi de 83% na temperatura de 60°C, utilizando o solvente e ácido fórmico por um tempo de reação de 5 horas. Foi reportado que o ácido fórmico é mais efetivo pelo seu melhor desempenho a baixas temperaturas em relação ao ácido acético.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS EPOXIDADOS

As características mais importantes das resinas epóxi são o equivalente em epóxi (EEW) e a viscosidade (LEE, NEVILLE, 1982). A viscosidade determina a

aplicação: resinas líquidas de baixa viscosidade podem ser utilizadas para moldagem, como adesivos, em laminação e em revestimentos. O equivalente em epóxi é utilizado para determinar as quantidades apropriadas do agente de cura e dos modificadores empregados.

A avaliação da estrutura de uma resina epóxi também é particularmente importante na medida em que a estrutura determina as propriedades físicas e químicas da resina, em especial a reatividade do grupo epóxido e dos demais grupos presentes. A quantidade e a localização dos sítios reativos determinam a funcionalidade e a densidade de ligações cruzadas (crosslinking): estas, em conjunto com o agente de cura, determinam a rigidez, estabilidade térmica, resistência a solventes e também a viscosidade do termoplástico. Uma das técnicas mais utilizadas para avaliar a estrutura de compostos orgânicos é a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (BARBOSA, 2007).

3.4 RETICULAÇÃO DE CURA – RESINAS EPÓXI E ÓLEOS VEGETAIS EPOXIDADOS

A propriedade mais importante de uma resina epóxi é a sua capacidade de se transformar rapidamente do estado líquido (termoplástico) para o estado sólido, termofixo, com uma estrutura rígida e dura (LEE, NEVILLE, 1982). Os agentes de cura podem ser bases de Lewis, bases inorgânicas, aminas primárias ou secundárias, amidas, e também ácidos de Lewis, Fenóis, Ácidos Orgânicos e Anidridos. Para este trabalho, vamos tratar apenas dos anidridos e das aminas, que serão os agentes de cura utilizados e são os mais frequentes encontrados na literatura e também os mais utilizados na indústria.

3.4.1 Aminas

As aminas são os principais agentes de cura comercializados e a reação de cura com as resinas epóxi é realizada a temperatura ambiente. Para que uma amina seja considerada um agente de cura é necessário que possua pelo menos dois grupos funcionais amina e três hidrogênios ativos em sua estrutura (THREE BOND, 1990). A seguir são apresentadas as etapas envolvidas na cura de uma resina utilizando aminas como endurecedor. Primeiramente, a amina primária reage com o anel oxirano para formar uma amina secundária,

conforme ilustrado em (a). Subsequentemente, a amina secundária formada reage com o anel oxirano para formar uma amina terciária, como ilustrado em (b). Finalmente, na etapa (c) há a polimerização da amina para a formação da resina termofixa. Estas etapas estão ilustradas na Figura 7.

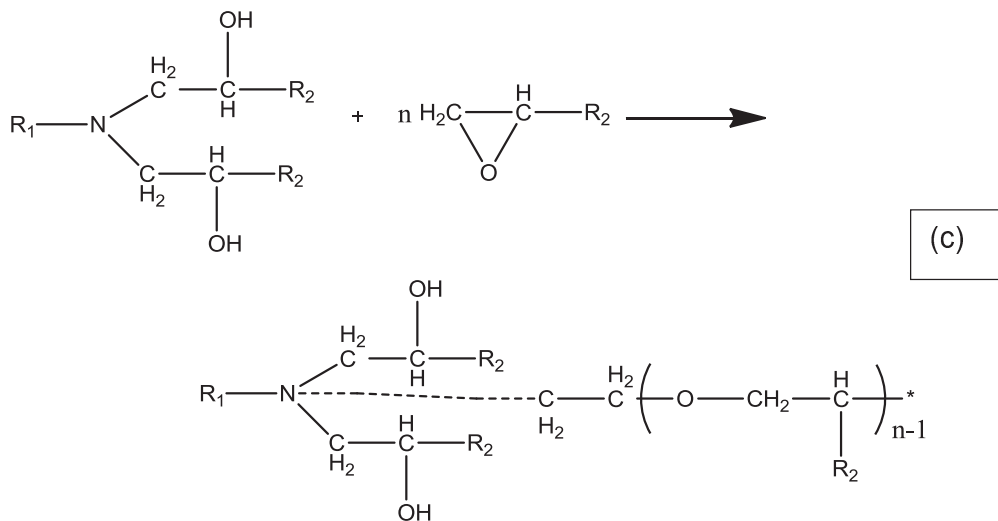
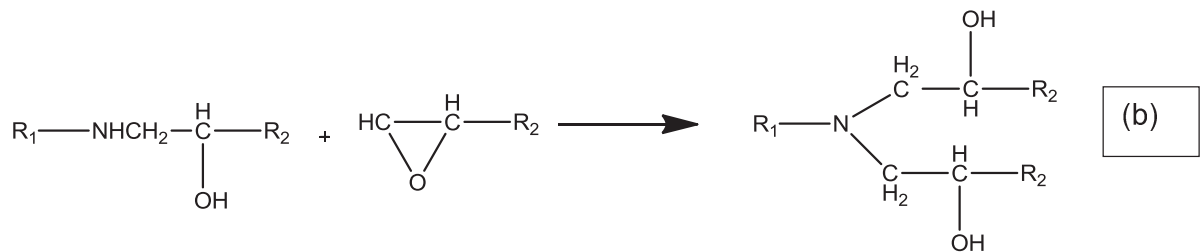
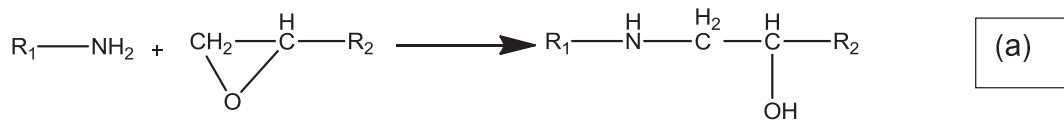


Figura 7 - Etapas de Cura de uma Resina Epóxi a partir de uma Amina Primária.

3.4.2 Anidridos

O mecanismo de cura aqui apresentado está detalhado na obra de LEE e NEVILLE (1982). Para a cura de resinas epóxi utiliza-se apenas os anidridos cíclicos, como o anidrido maleico, anidrido ftálico, anidrido succínico, anidrido hexaidroftálico, entre outros. Vamos exemplificar parte do processo com o anidrido maleico. A primeira etapa envolve a abertura do anel do anidrido, que pode ser realizada por uma molécula de água ou de álcool, conforme mostrado na Figura 8.

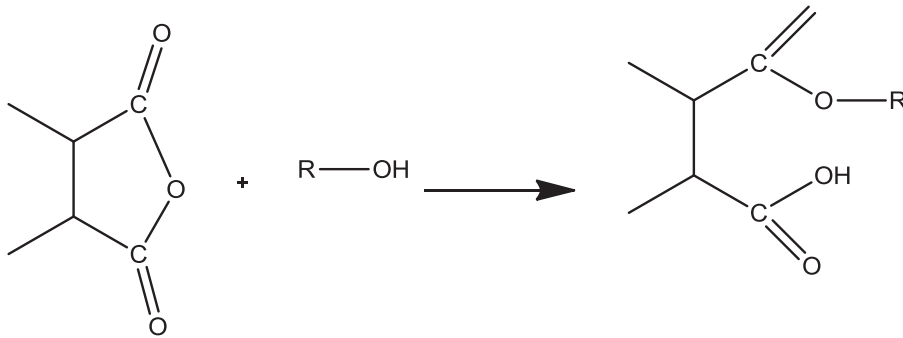


Figura 8 - Etapa de Abertura do Anidrido na Cura de Epóxidos.

Em seguida há a etapa de esterificação de adição, como ilustrado na Figura 9.

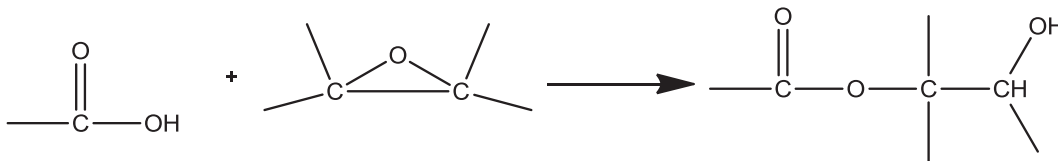


Figura 9 - Esterificação de Adição na Cura de Epóxidos com Anidridos.

Uma etapa competitiva com a esterificação de adição é a esterificação de condensação (Figura 10).

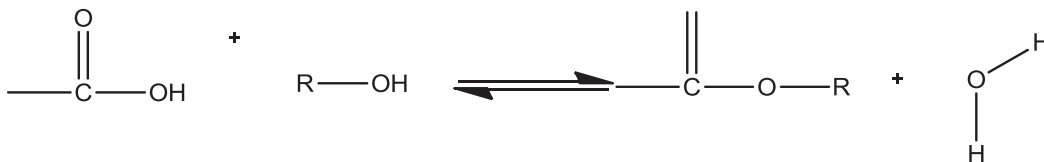


Figura 10 - Esterificação de condensação na cura de Epóxidos com Anidridos.

A terceira etapa é a esterificação de adição, mostrada na Figura 11.

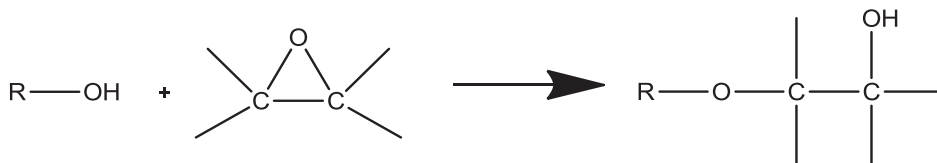


Figura 11 - Esterificação de Adição na Cura de Epóxidos com Anidridos.

O mecanismo ainda não está completamente elucidado (NEVILLE, 1982), mas a próxima etapa é provavelmente a formação do íon oxônio, ilustrada na Figura 12.

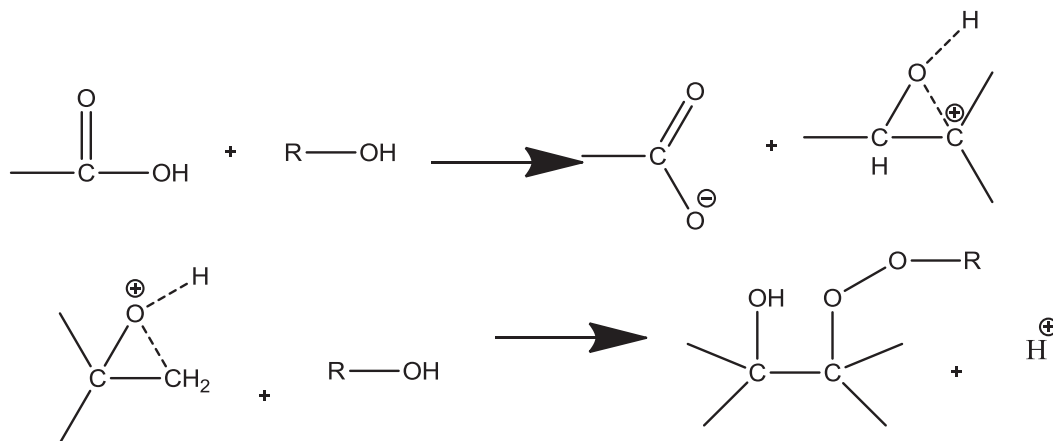


Figura 12 - Formação de Íons Oxônio e Íons Hidrogênio na Cura de Epóxidos com Anidridos.

As reações seguem com a propagação da cadeia e a formação de resinas termofixas. Os anidridos geralmente requerem condições de cura mais severas e temperaturas mais altas que as aminas, mas são apropriados para grandes moldes, por apresentarem elevada vida de prateleira e formarem resinas com boas propriedades elétricas, mecânicas e químicas gerando uma quantidade de calor relativamente pequena durante a cura (THREE BOND, 1990).

3.4.3 Caracterização das Resinas após Processo de Cura

São várias as análises que podem ser utilizadas para a caracterização das resinas epóxi após a reticulação de cura (NEVILLE, 1982), entre elas a análise química para determinação da extensão de cura utilizando imersão em clorofórmio, ensaios de compressão, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TGA). Outras análises encontradas na literatura para estas resinas termofixas são a medida de ângulo de contato para a determinação da hidrofobicidade da superfície (WANG e ZUO, 2009) e medida de temperatura de transição vítrea (OLIVEIRA COSTA, 2001).

3.4.4 O Estado da Arte em Reticulação de Cura de Óleos Vegetais

Epoxidados

KIM e SHARMA (2012) produziram resinas termofixas a base de uma série de óleos vegetais: óleo de linhaça, óleo de soja, óleo de rabanete, óleo de semente de algodão, óleo de amendoim e óleo de canola, utilizando a epoxidação a partir de ácido peracético produzido *in situ*. As resinas termofixas

foram produzidas utilizando-se do composto hexafluoroantimonato de benzilpirazina (BPH), uma amina cíclica, com tratamento térmico a 90°C por 1h seguido por tratamento a 140°C por 12h. Neste trabalho, os autores demonstraram que o óleo de linhaça epoxidado, que possui maior valor de teor de oxigênio oxirano, produziu resinas termofixas com maior resistência ao impacto, maior módulo de armazenamento e também maior temperatura de transição vítrea.

SHABEER e colaboradores (2005) publicaram um trabalho com a produção de ésteres alílicos a partir de óleo de soja para a fabricação de resinas termofixas a partir de blendas com a resina epóxi comercial Shell Epon 9500 com até 30% de ésteres alílicos epoxidados utilizando dois tipos de endurecedor: uma amina alifática e anidrido ftálico. Foram avaliados o efeito do agente de cura e também o efeito do aumento na composição de ésteres alílicos epoxidados nas propriedades térmicas e mecânicas das resinas termofixas: foram obtidas temperaturas de transição vítrea de até 137°C, elevado grau de cura e elevados valores de módulo de armazenamento, em todos os casos para o uso de anidrido ftálico como agente de cura, que resultou em um material mais rígido.

OLIVEIRA COSTA (2001) elaborou um trabalho com um comparativo do desempenho de diversos endurecedores na produção de resinas termofixas a base de óleo de soja epoxidado produzido com metiltrioxorênio (MTO). Foram testados como agentes de cura o anidrido maleico, anidrido ftálico, anidrido hexaidroftálico, anidrido succínico e anidrido dodecenilsuccínico. A temperatura de transição vítrea máxima obtida foi de 65°C para o sistema com óleo de soja epoxidado-anidrido ftálico. Foi constatado que quando maior o teor de oxigênio oxirano, maiores os valores de T_g e dureza do material.

JIN e PARK (2008) estudaram o efeito da adição de óleo de soja e de óleo de mamona à resina epóxi comercial à base de DGEBA YD-128 no comportamento térmico-mecânico das resinas. Foi observado que houve uma redução na estabilidade térmica das resinas e uma redução na temperatura de transição vítrea, mas houve um aumento no coeficiente de expansão térmica dos materiais. Os pesquisadores atribuíram este último efeito ao aumento no

número de graus de liberdade da estrutura com a adição dos óleos vegetais epoxidados.

No trabalho de WANG e SCHUMAN (2013) foram produzidas diversas blendas de resina epóxi comercial a base de DGEBA com óleo de soja epoxidado, óleo de linhaça epoxidado e ésteres glicídicos destes óleos epoxidados. Foi realizado um estudo comparativo das propriedades mecânicas de flexão e tração das blendas e também o comportamento térmico. Foi reportado que há uma pequena variação nas resistências à compressão e à tração, pequena diminuição na temperatura de transição vítrea e um aumento no módulo de flexão ao se utilizar blendas com até 10% de resinas a base de fontes renováveis.

3.5 PRODUÇÃO DE ELETRODOS REVESTIDOS PARA SOLDAGEM MANUAL (SMAW)

O processo de soldagem a arco com eletrodos revestidos (SMAW) é um processo de soldagem tipicamente manual em que dois materiais são unidos pelo estabelecimento de um arco elétrico entre um eletrodo revestido e a peça de trabalho (MARQUES et. al. 2008).

A Figura 13 mostra os principais consumíveis e equipamentos utilizados neste processo.

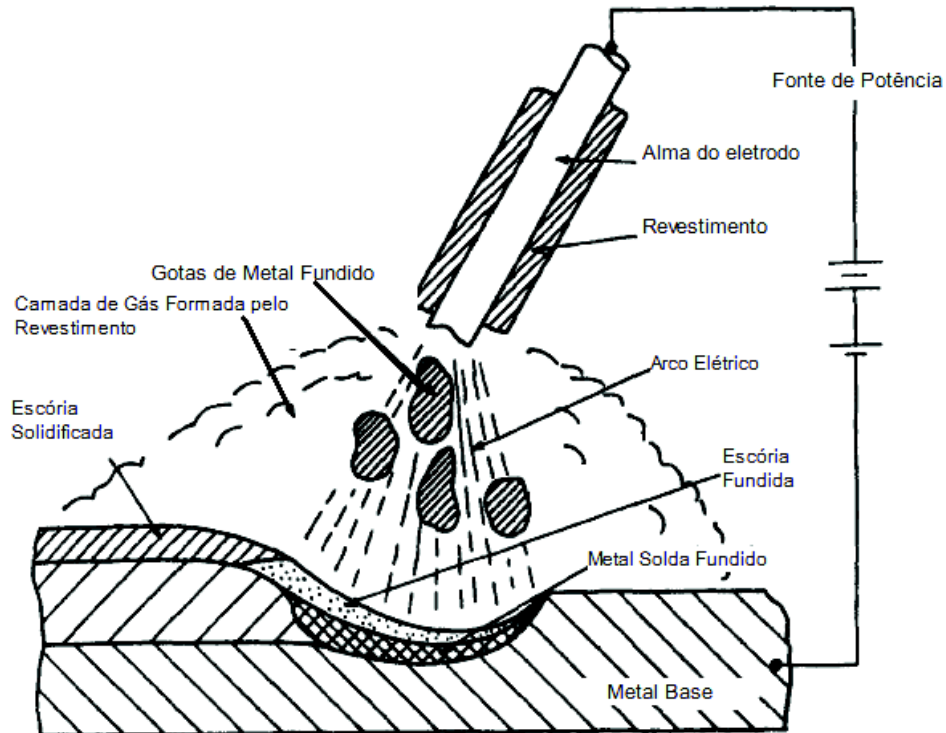


Figura 13 - diagrama do processo de soldagem a arco com eletrodos revestidos (MESSLER, 2004 - adaptada).

Como podemos observar na Figura 13, o eletrodo revestido é composto por uma vareta metálica, denominada alma, revestida, que é conectada a uma fonte de potência. O arco elétrico é estabelecido pelo contato do terminal da alma com o metal de base, e durante o processo a vareta metálica e a alma são fundidas, resultando em metal de solda, uma camada de gás de proteção e uma escória.

Este processo é um dos mais empregados na soldagem, principalmente devido ao custo relativamente baixo do equipamento, além de possuir grande flexibilidade, por poder ser utilizado em todas as posições, até mesmo em locais de difícil acesso (ASM Handbook vol.6, 1993). Existem diversas formulações possíveis para os revestimentos de eletrodo, contribuindo para a grande versatilidade do processo em termos de ligas soldáveis, características operacionais, mecânicas e metalúrgicas do metal depositado (MARQUES et. al. 2008). Uma das principais limitações deste processo é o elevado grau de

habilidade requerido do soldador, que influencia tanto no custo, pelo baixo fator de ocupação do operador, quanto na reprodutibilidade do processo.

As funções do revestimento do eletrodo neste processo são, fundamentalmente, estabilizar o arco elétrico, adicionar elementos de liga e eliminar impurezas no cordão, proteger a poça de fusão e o metal de solda contra a contaminação pela atmosfera através da geração de gases, formar uma escória que projeta o metal fundido, reduzir o nível de respingos e fumos gerados, e também conferir características operacionais, mecânicas e metalúrgicas apropriadas ao eletrodo e à solda (MARQUES et. al. 2008).

A Tabela 1 apresenta uma síntese das funções de diversos componentes utilizados tipicamente na formulação do revestimento dos eletrodos para o processo SMAW.

Tabela 1 - funções de alguns dos constituintes dos eletrodos revestidos (MESSLER, 2004 - adaptado).

Constituinte	Função do Constituinte	
	Primária	Secundária
Celulose	Formação de gás de proteção	
Carbonato de Cálcio	Formação de gás de proteção	Fundente
Fluorita	Formação de escória	Fundente
Dolomita	Formação de gás de proteção	Fundente
Dióxido de Titânio	Formação de escória	Estabilização do arco elétrico
Titanato de Potássio	Estabilização do arco elétrico	Formação de escória
Feldspato de potássio	Formação de escória	Estabilizante do arco elétrico
Mica	Extrusão	Estabilizante do arco elétrico
Argila – clay	Extrusão	Formação de escória
Sílica	Formação de escória	
Asbestos	Formação de escória	Extrusão
Óxido de Manganês	Formação de escória	Adição de elemento de liga
Óxido de Ferro	Formação de escória	
Pó de ferro	Aumento da taxa de deposição	Soldagem de contato
Ferro-silício	Desoxidante	
Ferro-manganês	Adição de elemento de liga	Desoxidante
Silicato de Sódio	Aglomerante	Fundente
Silicato de Potássio	Estabilização do arco elétrico	Aglomerante

Em termos de revestimento de eletrodo, podemos ter eletrodos rútilicos, básicos, celulósicos e ácidos. Recentemente, VAZ e colaboradores desenvolveram novos eletrodos do tipo impermeável, com a substituição do aglomerante convencional silicato de potássio por polímeros em solução (VAZ, et al. 2012). Os eletrodos rútilicos são a base de dióxido de titânio (TiO_2), ao passo que os celulósicos são a base de compostos orgânicos de cadeia longa (WEMAN, 2003).

Um parâmetro importante para a definição do tipo de eletrodo é o índice de basicidade (IB):

$$IB = \frac{CaO + CaF_2 + MgO + K_2O + Na_2O + 1/2(MnO + FeO)}{SiO_2 + 1/2(Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)} \quad (1)$$

O revestimento é ácido quando o índice de basicidade é menor que 1, neutro quando varia entre 1,0 e 1,5, semi-básico quando varia entre 1,5 e 2,5 e básico quando este valor é superior a 2,5 (LANCASTER, 1993).

Eletrodos rútilicos apresentam como vantagens a formação de um arco estável e fácil de abrir e uma escória leve e de fácil remoção, embora produzam um teor relativamente elevado de hidrogênio do metal de solda, podendo levar à fragilização e à formação de trincas (WEMAN, 2003). A penetração da solda nestes eletrodos é tipicamente baixa (WEMAN, 2003).

3.6 TÓPICOS EM METALURGIA GERAL

A microestrutura de uma liga metálica afeta em grande extensão as propriedades físicas e mecânicas do material, e é afetada pela composição química, pelo tratamento térmico e também pelo “histórico” mecânico do material (AWS Welding Handbook, vol. 1, 1987).

Neste trabalho, é de relevância estudar o sistema ferro-carbono, suas ligas e as propriedades mecânicas e metalúrgicas de cada uma das possíveis estruturas formadas.

A Figura 14 apresenta o diagrama de fases Fe-C (também chamado diagrama de ferro-carbeto de ferro), com as estruturas das ligas de ferro carbono e suas composições.

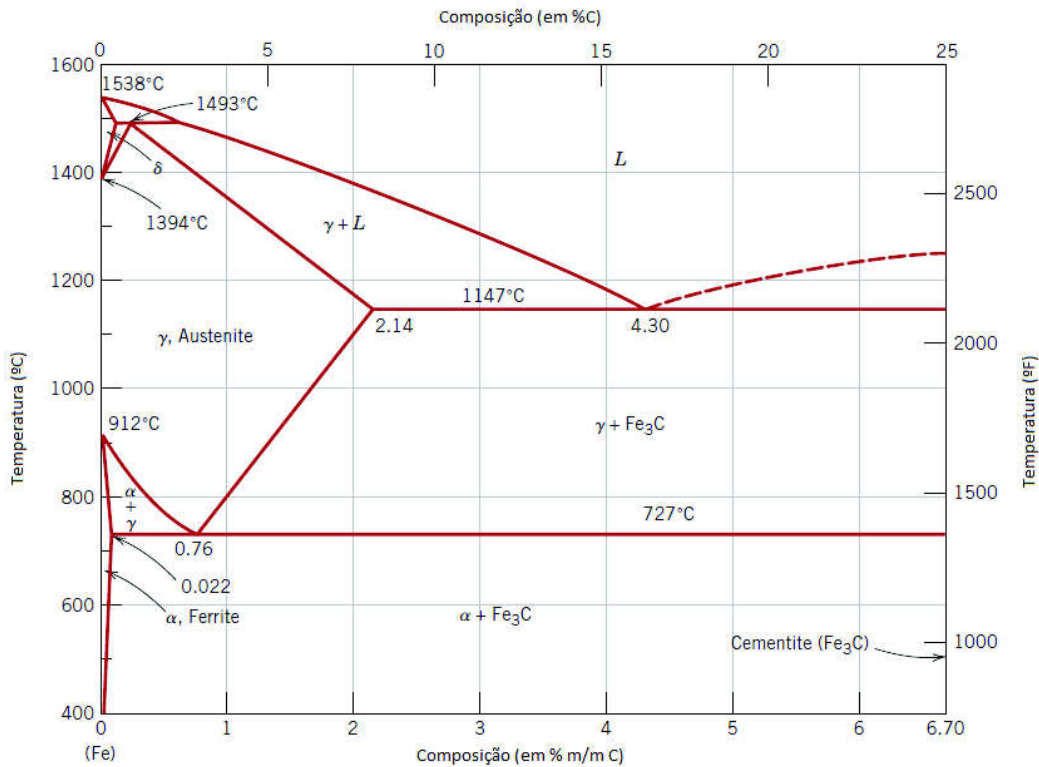


Figura 14 - Diagrama de Fases Ferro-Carbono (CALLISTER, 1997 - adaptada)

Analisando a Figura 14 podemos observar as distintas fases das ligas de ferro e carbono. Na temperatura ambiente, a forma mais estável de ferro puro é chamada α ferrita e possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Conforme podemos observar na Figura 14, ao aquecermos a ferrita a partir de 912°C será formada a estrutura cúbica de face centrada (CFC) austenita. Tal estrutura persiste até a temperatura de 1394°C , onde se forma a estrutura δ ferrita. Finalmente, ao aquecermos até 1538°C o ferro se funde.

O diagrama da Figura 14 nos mostra as composições das ligas de ferro e carbono até 6,7% de carbono, onde se forma a estrutura cementita (Fe_3C). Analisemos a Figura 14 em uma temperatura suficientemente alta (por exemplo, 1500°C) com um teor de carbono de 2,5%, na região de fase líquida. Um resfriamento lento da fase líquida até a temperatura de aproximadamente 1356°C levará à precipitação de austenita (fase γ), que irá coexistir com a fase líquida até a temperatura de 1147°C (temperatura crítica superior). Nesta temperatura terá início a precipitação da ferrita, que contém baixo teor de carbono, com os grãos austeníticos progressivamente menores e mais ricos

em carbono se mantendo até a temperatura de 727°C (temperatura crítica inferior), temperatura em que a austenita residual se transforma em perlita, uma estrutura eutetóide de ferrita e cementita na forma de lamelas que contém 0,76% de carbono.

Com um resfriamento mais rápido há uma menor possibilidade e menor espaço para ocorrer a difusão dos átomos de carbono, levando a precipitação de carbonetos nas proximidades dos grãos de ferrita, formando uma estrutura de agulhas ou chapas, a bainita; com um resfriamento ainda mais rápido e com um teor de carbono um pouco mais elevado pode haver formação de martensita (LANCASTER, 1993), uma estrutura tetragonal de corpo centrado que possui elevados valores de dureza mas baixíssima ductilidade (CALLISTER, 1997). Estas transformações durante o resfriamento da austenita são ilustradas através do diagrama TRC (adaptado de KOU, 2003) apresentado na Figura 15.

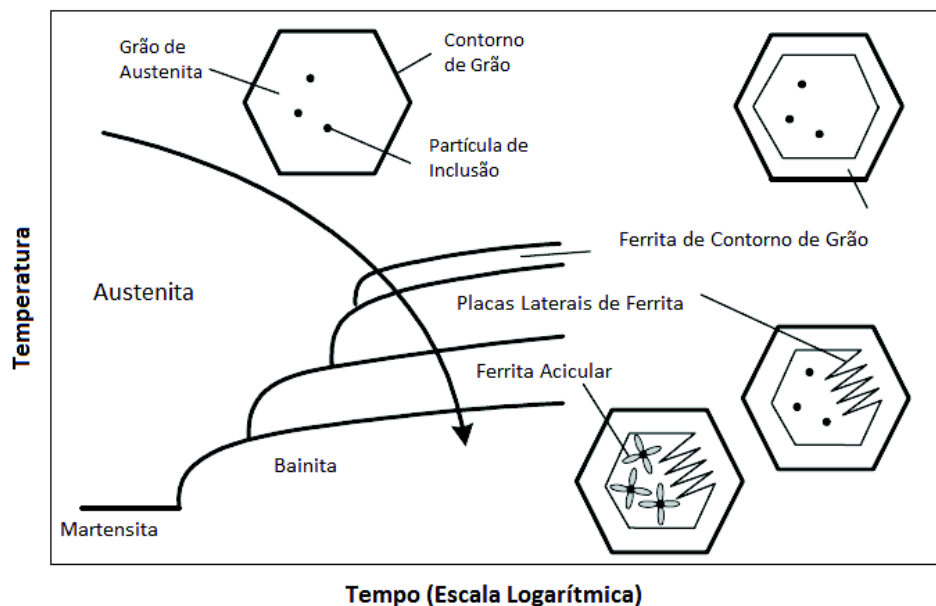


Figura 15 - Diagrama TRC para o resfriamento da Austenita (KOU, 2003 – adaptada).

A seguir será apresentada uma visão geral de cada um dos constituintes previstos para os aços com baixo teor de carbono, com foco nas estruturas previstas para um metal de solda. Já na seção 3.7 será apresentado um detalhamento de cada uma das microestruturas previstas para uma zona

fundida de solda, com base na classificação do Instituto Internacional de Soldagem (IIW). A formação de microestruturas específicas está associada tanto ao teor de carbono quanto ao tratamento térmico que o aço foi submetido (CALLISTER, 1997).

3.6.1 Ferrita

A ferrita, que se apresenta sob diversas morfologias e tamanhos de grão, como será tratado mais adiante, é uma estrutura que contém até 0,02% de carbono em sua composição e também baixo teor de nitrogênio retido.

3.6.2 Cementita

A cementita é um material formado quando o limite de solubilidade da ferrita α é excedido em temperaturas abaixo da temperatura eutetóide (727°), estando associada a elevada dureza e fragilidade (CALLISTER, 1997). Não se trata, entretanto, de um composto de equilíbrio: ao se aquecer a cementita a temperaturas entre 650°C e 700°C por um tempo arbitrariamente longo, a cementita irá se converter em ferrita α e grafite, que se conservam após o resfriamento à temperatura ambiente (CALLISTER, 1997).

3.6.3 Perlita

A perlita é formada pelo resfriamento da austenita na composição eutetóide, formando uma estrutura lamelar composta de ferrita e cementita, com a difusão quase total do carbono para a cementita (VAN VLACK, 1984). As propriedades mecânicas da perlita estão associadas ao seu teor de carbono e um aumento no teor de carbono leva a um aumento na dureza e resistência, com uma contrapartida de redução na ductilidade e tenacidade (VAN VLACK, 1984). Se o resfriamento da austenita é bastante acelerado, a formação de perlita se dará em lamelas tão finas que se tornam difíceis de identificar por microscopia óptica (ROSSI, 1954).

3.6.4 Martensita

A martensita é um constituinte formado a partir do resfriamento extremamente rápido da austenita até a temperatura ambiente, sem que haja tempo para a difusão do carbono (CALLISTER, 1997). A martensita apresenta-se na estrutura tetragonal de corpo centrado e é a microestrutura mais resistente e mais dura dos aços-carbono, entretanto é a mais frágil delas, com ductilidade

desprezível (CALLISTER, 1997; VAN VLACK, 1984). Pode ser encontrada na forma de ripas ou na forma maclada, como será tratado mais adiante.

A dureza da martensita é influenciada em grande escala pelo seu teor de carbono, de modo que quanto maior o teor de carbono, maior será a dureza (VAN VLACK, 1984).

3.6.5 Bainita

A bainita é um componente intermediário que consiste em um agregado não-lamelar de ripas ferríticas e partículas de cementita, formado durante tratamentos térmicos com altas taxas de resfriamento tais que não há a formação de perlita e nem de martensita (BHADESHIA, 2000). As formações de perlita e de bainita competem entre si e uma vez formado um dado microconstituente, a transformação para o outro não é possível sem uma nova formação da austenita (CALLISTER, 1997). As formações de bainita e de perlita a partir do resfriamento da austenita são ilustradas no diagrama TTT da Figura 16.

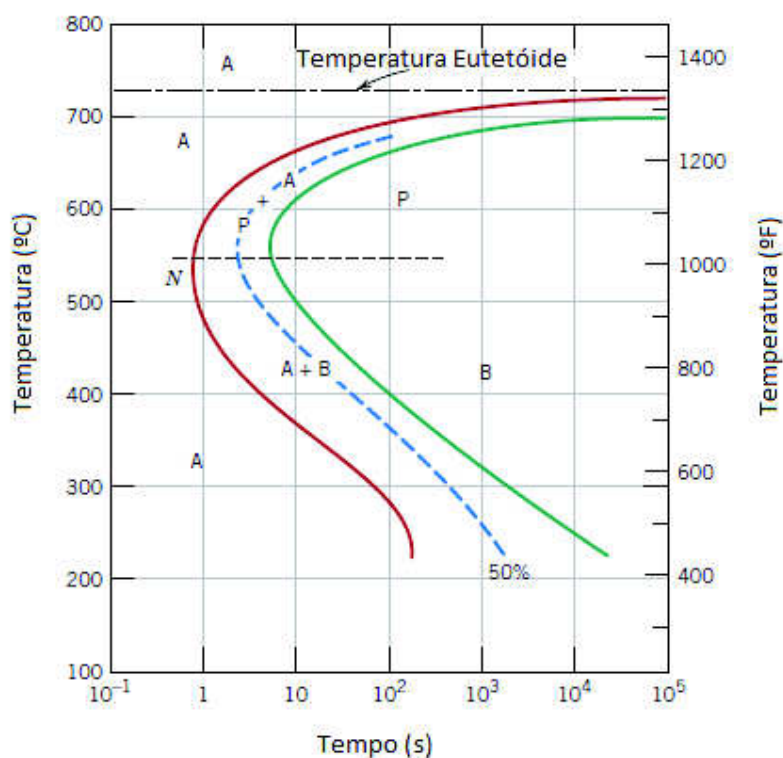


Figura 16 - Diagrama TTT para a formação da perlita e da bainita a partir do resfriamento da austenita.

A bainita é um composto similar em aparência e dureza à martensita, mas que é menos frágil (ROSSI, 1954).

3.7 CLASSIFICAÇÃO DO IIW PARA MICROESTRUTURAS DE ZONA FUNDIDA

Várias classificações para a microestrutura foram desenvolvidas ao longo dos anos, como a classificação de Dubé e Aaronson, a de Anelli e Di Nunzio e a do Instituto Internacional de Soldagem – IIW (COLPAERT, 2008). Neste trabalho, será utilizada a classificação do IIW para a classificação das microestruturas, por ser a mais utilizada e aceita mundialmente, por ser direta e concisa e por ser desenvolvida especificamente para a identificação dos microconstituintes por microscopia óptica, com foco na soldagem (COLPAERT, 2008). Na sequência, é apresentada uma pequena discussão sobre cada uma das estruturas de ferrita, bainita, perlita e martensita que poderiam ocorrer em uma zona fundida de solda, com base na classificação do IIW (1988) e discutida por MODENESI (2012) e THEWLIS (2004).

3.7.1 Ferrita Primária de Contorno de Grão

Também conhecida como ferrita alotriomórfica na classificação de Dubé e Aaronson, a ferrita primária é a primeira estrutura formada quando a austenita é resfriada a partir de uma alta temperatura e cresce nos contornos de grão, para dentro (KOU, 2003). Em microscopia óptica se apresenta como veios de ferrita ou grãos poligonais associados aos contornos de grão austeníticos prévios (THEWLIS, 2004). Quando se apresenta na forma de grãos grosseiros, não é um componente desejado para o metal de solda. (LANCASTER, 1993).

3.7.2 Ferrita Poligonal Intragranular

A ferrita poligonal intragranular se apresenta no interior de grãos austeníticos prévios, com tamanho cerca de três vezes maior que os grãos ou placas de ferrita (COLPAERT, 2008). Pode se apresentar como idiomorfos de ferrita associados a sítios de nucleação intragranular (ferrita idiomórfica) ou seções transversais de ferrita alotriomórfica que cresceram a partir dos grãos austeníticos abaixo do plano de observação (THEWLIS, 2004).

3.7.3 Ferrita com Segunda Fase Alinhada

A ferrita com segunda fase alinhada consiste em colônias de ripas de ferrita paralelas com microfases entre as ripas, que podem ser de perlita ou de martensita (COLPAERT, 2008). Pode ser sub-classificada como placas laterais de ferrita ou bainita superior como na classificação de THEWLIS (THEWLIS, 2004), entretanto tal distinção é difícil quando se emprega apenas a microscopia óptica.

3.7.4 Ferrita com Segunda Fase Não-Alinhada

A ferrita com segunda fase não-alinhada consiste de ferrita no interior de grãos de austenita anteriores, cercados por microfases, podendo se apresentar como: placas de ferrita com razão de aspecto superior a 4:1 crescendo a partir de pequenas inclusões ou placas laterais de contorno de grão vistas do topo (COLPAERT, 2008).

3.7.5 Ferrita Acicular

A ferrita acicular consiste em grãos de ferrita pequenos e não-alinhados localizados no interior de grãos austeníticos anteriores. Possuem tipicamente grande razão de forma (MODENESI, 2012) e se apresentam em microscopia óptica sob a forma de agulhas (COLPAERT, 2008). A ferrita acicular é, sem dúvida, o componente mais desejado em uma zona fundida de solda (VAZ, 2014; e LANCASTER, 1993) porque o aumento na composição de ferrita acicular está diretamente atrelado a um aumento na tenacidade do metal de solda (YANG, 1991).

3.7.6 Bainita Superior e Bainita Inferior

São duas estruturas para a bainita na classificação do IIW: bainita superior e bainita inferior. Há uma considerável diferença em termos de propriedades mecânicas para estas duas formas da bainita, entretanto alguns detalhes microestruturais são tão finos que a visualização por microscopia óptica torna-se bastante difícil e outras técnicas como a Microscopia Eletrônica de Transmissão são necessárias para a melhor identificação (CALLISTER, 1997). A bainita superior se apresenta escura na microscopia óptica devido à rugosidade decorrente do ataque em torno das partículas de cementita, ao passo que a bainita inferior apresenta placas de ferrita longas, não-paralelas,

com uma estrutura análoga à martensita em placas (COLPAERT, 2008). A diferenciação desta estrutura da martensita, por microscopia óptica, normalmente é difícil, e normalmente é necessário utilizar reagentes que colorem distintamente as fases para a melhor diferenciação, como o reagente de LePera (COLPAERT, 2008).

3.7.7 Perlita

Sob microscopia óptica e na classificação do IIW a perlita se apresenta como um agregado ferrita-carboneto (FC). Pode estar presente como microfase (COLPAERT, 2008), mas a sua identificação por microscopia óptica geralmente é difícil, porque com temperaturas baixas de transformação as lamelas tornam-se cada vez mais finas e difíceis de observar (THEWLIS, 2004).

3.7.8 Martensita em Ripas

A martensita em ripas é formada em aços-carbono com baixo teor de carbono e está associada a sub-estruturas deslocadas. Pode ser encontrada na forma de microfases e está associada a um elevado valor de dureza (THEWLIS, 2004), com um valor máximo de 350 HV (COLPAERT, 2008).

3.7.9 Martensita Maclada (Lenticular)

A martensita maclada está presente em aços com maiores teores de carbono e possui coloração marrom-clara no ataque metalográfico, com sua dureza sendo superior a 400 HV (COLPAERT, 2008). Esta estrutura é esperada na soldagem de aços inoxidáveis. Neste caso, o aumento na dureza da martensita é explicado pelo aumento no teor de carbono em relação à martensita em ripas, conforme já mencionado.

3.8 INFLUÊNCIA DE ALGUNS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SOLDAGEM

3.8.1 Efeito do Carbono

Nos processos de soldagem a arco, o carbono age aumentando a dureza do metal de solda e também do metal base e diminuindo a ductilidade (ROSSI, 1954). No trabalho de EVANS (1983) demonstrou-se que um aumento no teor de carbono do metal de solda resultou em refino da microestrutura e um aumento no teor de martensita maclada (agregados de martensita com

austenita retida), levando, portanto a um aumento de dureza. Foi demonstrado também que com um teor relativamente elevado de manganês o carbono é extremamente prejudicial a propriedades de impacto da solda.

3.8.2 Efeito do Oxigênio

O oxigênio na atmosfera do arco elétrico pode afetar as propriedades do metal de solda de três maneiras diferentes: através da precipitação de inclusões não-metálicas, pela oxidação de alguns elementos de liga e por causar porosidade devido à formação de monóxido de carbono, CO (LANCASTER, 1993). Entretanto, alguns autores defendem que não se pode afirmar categoricamente que o oxigênio é 100% prejudicial ao metal de solda, uma vez que isso irá depender do elemento com o qual ele esteja combinado (ROSSI, 1954). Com efeito, o oxigênio pode oxidar o carbono e outros elementos produzindo inclusões e resultando em piora em propriedades como temperabilidade, tenacidade e resistência ao impacto; entretanto, o oxigênio também pode ser responsável pela formação de partículas de inclusões que servem para nucleação de ferrita acicular (KOU, 2003). Neste último caso, a tenacidade do metal de solda é aumentada. Uma forma de reduzir o teor de oxigênio na zona fundida é aumentar o índice de basicidade do fluxo (LANCASTER, 1993).

3.8.3 Efeito do Hidrogênio

O hidrogênio é extremamente prejudicial ao metal de solda, pois pode causar fragilização, porosidades e formação de trincas a frio (MESSLER, 2004). Algumas das principais fontes de hidrogênio são os revestimentos de eletrodos celulósicos ($C_xH_yO_z$) e a umidade presente no revestimento dos eletrodos. Para evitar que o hidrogênio seja incorporado ao metal de solda é essencial manter os eletrodos em condições apropriadas de armazenamento, i.e., longe da umidade do meio ambiente.

3.8.4 Efeito do Nitrogênio

O nitrogênio é extremamente danoso ao metal de solda, por causar porosidade e por fragilizar o depósito da solda (LANCASTER, 1993), além de diminuir o teor de ferrita na zona fundida (KOU, 2003). Algumas fontes possíveis de nitrogênio para o metal de solda são o ar atmosférico e também a presença de compostos nitrogenados no revestimento do eletrodo: a presença do nitrogênio

pode levar à formação da espécie nitreto de ferro (Fe_4N) que aumenta a dureza e compromete a ductilidade do metal de solda (MESSLER, 2004).

3.9 ENSAIO DE DUREZA

A dureza é a propriedade mecânica que mede a resistência de um material à deformação plástica localizada (CALLISTER, 1997). Testes de dureza em soldagem são utilizados para controle de qualidade, na medida em que avaliam tanto o metal de base quanto o metal de adição, os efeitos metalúrgicos do processo e o tratamento térmico realizado (ROSSI, 1954). Algumas vantagens da realização dos testes são a simplicidade de operação e baixo custo, não-destruição da amostra durante o teste e a possibilidade de estimativa de dados como a resistência a tração a partir dos resultados (CALLISTER, 1997).

Para o teste de dureza Vickers, um indentador pequeno com a forma piramidal é impresso na superfície do corpo de prova sob uma carga pré-determinada e a razão entre a carga impressa e a área de indentação fornecem a dureza Vickers (ROSSI, 1954).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são apresentados os principais reagentes e matérias-primas utilizados nas diversas etapas deste trabalho e o procedimento utilizado nas etapas de produção e caracterização das resinas de óleos vegetais epoxidados.

4.1 PREPARAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS EPOXIDADOS

A preparação de resinas epóxi a base de óleos vegetais foi realizada por três metodologias distintas, a saber: epoxidação com utilização de ácido acético, epoxidação com utilização de ácido cítrico em substituição a ácido acético e epoxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos. A seguir, são descritos o procedimento e os materiais utilizados na produção destas resinas de óleos vegetais epoxidados.

4.1.1 Processo de Epoxidação com Utilização de Ácido Acético

Na produção das resinas, foram utilizados óleos de soja (ABC, Uberlândia, MG), canola (Liza, Curitiba, PR) e girassol (Liza, Curitiba, Paraná), adquiridos em comércios locais, além do óleo de soja usado em frituras. O óleo de nabo

forageiro foi obtido da prensagem mecânica do nabo em laboratório. Foram utilizados os reagentes ácido acético glacial (Synth, São Paulo), peróxido de hidrogênio 50% m/m (Synth, São Paulo), Amberlite IR-120 H (Fluka, St. Gallen, Suíça) e éter etílico (Synth, São Paulo).

A preparação dos óleos vegetais epoxidados segue o procedimento descrito no trabalho de ESPINOSA PÉREZ e colaboradores (2009), com pequenas modificações. Cinquenta gramas de óleo de soja, 7,3 mL de ácido acético glacial e 10,56g de resina de troca iônica Amberlite IR-120 H foram adicionados a um reator encamisado dotado de agitação mecânica e condensador de refluxo acoplado a um banho termostato (Nova Ética, São Paulo. Modelo 521/D) cuja temperatura foi ajustada para 70°C. Após período de aproximadamente 1 h necessário para atingir tal temperatura, adicionou-se 29 mL de peróxido de hidrogênio 50% de maneira gradual e, ao final da adição a reação, prosseguiu por mais 5h.

Ao final da reação, o produto foi filtrado a vácuo utilizando um funil de Buchner e uma bomba de vácuo para a remoção do catalisador. Subsequentemente, o produto final foi lavado diversas vezes com água destilada na temperatura de 50°C para a remoção do ácido residual até que o produto da lavagem tivesse o pH neutro. Em seguida, o óleo epoxidado foi extraído com éter etílico (GOUD et. al., 2006), roto-evaporado em evaporador rotativo (FISATOM, São Paulo. Modelo 803) para a recuperação do solvente e colocado em estufa a 50°C overnight (cerca de 12 horas) para a remoção do éter remanescente.

O mesmo procedimento foi utilizado para os óleos de canola, de girassol e de nabo forrageiro, com as quantidades ajustadas conforme o número de mol de insaturações presentes em 50g de óleo, este último determinado do perfil de ácidos graxos, conforme mostra a Tabela 2 abaixo.

Tabela 2 - Quantidades de reagentes utilizadas na epoxidação dos óleos vegetais.

Óleo Vegetal	Volume de ácido acético glacial (mL)	Volume de peróxido de hidrogênio 50% (mL)	Massa de catalisador amberlite IR 120H (g)
Óleo de Canola	6,3	25,0	9,11
Óleo de Soja	7,3	29,0	10,56
Óleo de Soja Usado em Frituras	7,3	29,0	10,56
Óleo de Girassol	8,2	32,5	11,80
Óleo de Nabo Forrageiro	5,1	20,4	7,40

4.1.2 Preparação dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Epoxidados

Para a produção de ésteres metílicos de óleos vegetais foram utilizados os reagentes metilato (metóxido) de sódio em solução de metanol (Synth, São Paulo), álcool metílico (Synth, São Paulo) e óleos de soja (ABC, Uberlândia, MG) e de canola (Liza, Curitiba, Paraná).

Para a produção dos ésteres metílicos epoxidados foram utilizados como reagentes o peróxido de hidrogênio 50% (Synth, São Paulo), o ácido acético glacial (Synth, São Paulo), o éter etílico (Synth, São Paulo) e o catalisador Amberlite IR-120H (Fluka, St. Gallen, Suíça)

A produção de ésteres metílicos de óleo de soja e de canola foi feita através da rota convencional (SCHUCHARDT et. al., 1998; SINGH et. al., 2006), onde são utilizados metanol como agente esterificante e catalisador metóxido de sódio em solução de metanol para acelerar a reação. Foi utilizada a proporção de 1:6 de óleo vegetal em metanol e 1,5 % em massa de catalisador, para uma base de 50 g de óleo vegetal. A reação foi realizada a 60°C em um reator de vidro encamisado dotado de agitação mecânica, acoplado a um banho ultra-termostato (Nova Ética, São Paulo) e a um condensador de refluxo, sendo mantida por um período de 2 horas para assegurar uma elevada conversão reacional. A mistura reacional foi transferida para um funil de separação do qual, após a decantação e separação de

fases, a glicerina foi removida. O processo de purificação foi realizado com água destilada, e, após nova separação de fases, a fase orgânica foi roto-evaporada a 110°C para a remoção de quaisquer traços de água.

A preparação dos ésteres metílicos de ácidos graxos epoxidados foi realizada conforme mencionado anteriormente para os óleos vegetais, utilizando as mesmas condições reacionais e as quantidades de reagentes indicadas na Tabela 3. As quantidades foram ajustadas considerando a remoção da glicerina no processo.

Tabela 3 - Quantidades de reagentes utilizadas para a produção de ésteres metílicos de óleo de soja e de canola epoxidados.

Matéria-prima	Volume de Ácido Acético Glacial	Massa de Catalisador Amberlite IR-120	Volume de Peróxido de Hidrogênio (50%)
Ésteres Metílicos de Óleo de Soja	7,9 mL	11,5 g	31,5 mL
Ésteres Metílicos de Óleo de Canola	6,0 mL	8,77 g	24,0 mL

4.1.3 Produção de Óleo de Soja Epoxidado com Utilização de Ácido Cítrico em Substituição a Ácido Acético

Como método alternativo de preparação de óleo de soja epoxidado e também mais ambientalmente correto, foi empregado o ácido cítrico em substituição ao ácido acético glacial.

Os materiais e reagentes utilizados para o processo de epoxidação foram: óleo de soja (ABC, Uberlândia, MG), ácido cítrico anidro (Synth, São Paulo), peróxido de hidrogênio 50% (Synth, São Paulo), Amberlite IR-120H (Fluka, St. Gallen, Suíça) e éter etílico (Synth, São Paulo).

Na epoxidação de óleo de soja com a utilização de ácido cítrico foi adotado procedimento similar ao adotado na seção 4.1.1. Cinquenta gramas de óleo de soja e quantidades apropriadas de catalisador Amberlite IR-120H foram adicionados a um reator encamisado dotado de agitação mecânica, condensador de refluxo e conectado a um banho termostato Nova Ética para o controle de temperatura. A solução foi agitada até que a temperatura alcançasse o valor desejado e em seguida foram adicionadas quantidades apropriadas de ácido cítrico previamente dissolvido em solução de peróxido de hidrogênio. Foram testadas diversas condições diferentes em termos de razão

de ácido cítrico para número de insaturações, volume de peróxido de hidrogênio, tempo de reação e temperatura. As quantidades de referência e as condições experimentais estão indicadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Reagentes e Condições Experimentais para a Produção de Óleo de Soja Epoxidado utilizando Ácido Cítrico.

Amostra	Razão A:U	Ácido Cítrico (g)	Peróxido de Hidrogênio 50% (mL)	Tempo de Reação (h)	Temperatura (°C)
1	1/3	8,22	29,0	5,0	70
2	2/3	16,42	29,0	5,0	70
3	3/3	24,63	32,0	5,0	70
4	3/3	23,08	29,0	5,0	70
5	3/3	24,62	32,0	6,0	70
6	3/3	24,61	43,5	5,0	70
7	3/3	24,60	58,0	5,0	70
8	3/3	24,63	32,0	4,0	70
9	3/3	24,61	32,0	4,75	70
10	3/3	24,62	32,0	5,5	70
11	3/3	24,62	32,0	3,0	80
12	3/3	24,62	32,0	3,0	80
13	3/3	24,61	32,0	4,0	80
14	3/3	24,63	32,0	4,0	80
15	3/3	24,6	32,0	5,0	80
16	3/3	24,62	32,0	4,0	85
17	3/3	24,62	32,0	5,0	85

Legenda: Razão A:U – Razão Molar Ácido Cítrico para Número de Insaturações

4.2 DETERMINAÇÃO DE ÍNDICE DE IODO

Para a determinação de índice de iodo, foram utilizados os reagentes Solução de Iodo-Cloro segundo Wijs (Synth, São Paulo), Tiosulfato de Sódio Pentaidratado (Synth, São Paulo), Amido Solúvel (Synth, São Paulo), Iodeto de Potássio (Synth, São Paulo), Iodato de Potássio (Synth, São Paulo) e Ácido Clorídrico 37,0% (Synth, São Paulo).

O procedimento analítico foi realizado em conformidade com a norma ASTM D5554-95 (ASTM International, 2011), tanto para os óleos vegetais quanto para os óleos epoxidados, para estimativa da quantidade de insaturações no processo global. Para os ensaios foram utilizados como referência os dados mostrados na Tabela 5, para 150 % de excesso de reagente de Wijs.

Tabela 5 - Guia referência para a medida das massas de amostra na determinação do índice de iodo (ASTM D5554-95, adaptada).

Índice de Iodo esperado	Massa da amostra (g)	
	100% excesso	150% excesso
<3	10	10
3	10,5760	8,4613
5	6,3460	5,0770
10	3,1730	2,5384
20	1,5865	0,8461
40	0,7935	0,6346
60	0,5288	0,4231
80	0,3966	0,3173
100	0,3173	0,2538
120	0,2644	0,2115
140	0,2266	0,1813
160	0,1983	0,1587
180	0,1762	0,1410
200	0,1586	0,1269

Desta maneira, admitindo-se um excesso de 150 % de reagente de Wijs, foram pesados 0,8 g de óleo vegetal epoxidado e 0,4 g de óleos vegetais *in natura*, com os procedimentos sendo realizados em duplicata. Inicialmente, as amostras foram dissolvidas em clorofórmio e, em cada erlenmeyer, foram adicionados 25 mL de solução de iodo-cloro segundo Wijs. As amostras foram mantidas no escuro pelo período mínimo de 30 min para permitir a ocorrência da reação. Em seguida, as amostras foram tituladas com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N previamente padronizada com a utilização de iodato de potássio como padrão primário.

A titulação foi realizada, inicialmente, até o aparecimento de uma coloração amarela pálida, quando se adicionou solução indicadora de amido 1 % p/V. Seguiu-se com o procedimento até que a solução final fosse incolor.

4.3 DETERMINAÇÃO DE TEOR MÁSSICO DE OXIGÊNIO OXIRANO

Os reagentes utilizados nesta etapa foram solução de ácido bromídrico 48% m/m (Vetec, Duque de Caxias, RJ), ácido acético glacial (Synth, São Paulo), violeta genciana (Synth, São Paulo) e clorofórmio (Synth, São Paulo).

Para a determinação do teor em massa de oxigênio oxirano das resinas produzidas utilizou-se o método AOCS Cd 9-57 (AOCS, 2009). Cerca de 0,4 g de resina epóxi foram pesados em balança analítica e dissolvidos em clorofórmio. Em seguida, as amostras foram tituladas diretamente com solução de ácido bromídrico 0,1 mol/L e solução indicadora de violeta de metila 0,1 % em ácido acético. A titulação foi realizada até que a coloração da solução fosse alterada de violeta para verde-azulado. A solução titulante foi previamente padronizada utilizando biftalato de potássio como padrão primário, devido a sua baixa estabilidade.

Para comparação dos resultados, foram utilizadas as resinas epóxi comerciais Barracuda AR-300 (Barracuda Advanced Composites, Rio de Janeiro) e RenLam M (Huntsman, Salt Lake City, EUA).

4.4 DETERMINAÇÃO DE VISCOSIDADE

A determinação das viscosidades do óleo de canola epoxidado, do óleo de soja epoxidado, dos ésteres metílicos de óleo de canola e de óleo de soja epoxidados produzidos, bem como das suas respectivas matérias-primas, foi realizada em um viscosímetro digital Brookfield (Boston, EUA) modelo DV-I PRIME, utilizando o spindle LV-2 com rotações apropriadas para a faixa de viscosidades das amostras. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente de 25°C.

4.5 RETICULAÇÃO DE CURA

Nesta etapa, utilizou-se os óleos de soja epoxidados produzidos anteriormente, a resina epóxi comercial RenLam M (Huntsman, Salt Lake City, EUA); os agentes de cura Ren HY-956 (Huntsman, Salt Lake City, EUA) com peso equivalente de hidrogênios ativos AHEW de 47 g/eq, e anidrido maleico (Synth, São Paulo), com peso equivalente de anidrido AEW de 98,018 g/eq; e a trietanolamina (Synth, São Paulo) como iniciador de cura.

Para os ensaios de cura, foram realizados diversos testes com os agentes de cura Ren HY-956 (Huntsman, Salt Lake City, EUA) e anidrido maleico (Synth, São Paulo) para os óleos vegetais epoxidados (preparados com ácido acético e ácido cítrico) e para a resina epóxi comercial RenLam M. Foram utilizadas quantidades estequiométricas de resina e endurecedores e as massas de referência utilizadas estão descritas na Tabela 6.

O cálculo do peso equivalente em epóxi é realizado a partir do teor de oxigênio oxirano, conforme a equação 2.

$$EEW = \frac{1600}{OO_e} \quad (2)$$

Sendo EEW o peso equivalente em epóxi e OO_e o valor experimental do teor de oxigênio oxirano. O cálculo do valor PHR (partes de endurecedor por 100 partes de resina) é dado pela equação 3 (MALLICK, 1997).

$$PHR = 100x \frac{AHEW}{EEW} \quad (3)$$

Os valores de AHEW e EEW geralmente são fornecidos pelo fabricante, mas podem ser determinados pelas normas ASTM D1652 (ASTM International, 2011) e ASTM D2074 (ASTM International, 2013), respectivamente.

Tabela 6 - Relação de valores de peso equivalente em epóxi e peso equivalente em hidrogênios ativos/anidrido para reticulação de cura.

Amostra	Resina Epóxi		Endurecedor		PHR (g/100 g)
	ID	EEW (g/eq)	ID	AEW / AHEW (g/eq)	
1	OSE - Ácido Acético	229,5	Anidrido Maleico	98,057	42,726
2	OSE - Ácido Cítrico	304,76	Anidrido Maleico	98,057	32,175
3	RenLam M	232	Ren HY-956	46,4	20,000
4	RenLam M	232	Anidrido Maleico	98,057	42,266

Legenda: OSE – Óleo de Soja Epoxidado.

Os primeiros testes foram realizados com os óleos vegetais epoxidados e com anidrido maleico, devido à respectiva fusão a baixas temperaturas (56°C - Handbook of Chemistry and Physics, 2002) e por ser empregado em alguns trabalhos encontrados na literatura (OLIVEIRA COSTA, 2001; ESPAÑA et. al., 2012; RUČIGAJ et. al., 2014). Inicialmente o agente de cura foi fundido utilizando uma chapa aquecedora e após a fusão foi adicionada a resina epóxi com sua quantidade correspondente (ref.Tabela 6), processo que se seguiu com agitação vigorosa por 30 minutos. Foram utilizados como moldes tubos de alumínio de 9,55 mm de diâmetro e 1,4 mm de espessura. O tratamento térmico foi realizado em forno mufla a 150°C por 4 horas, com uma taxa de aquecimento de 2°C/min, assegurando um resfriamento lento para a melhoria das propriedades dos moldes produzidos.

Realizou-se também a cura com o agente de cura comercial Ren HY-956 para comparação dos resultados. O tratamento térmico foi realizado na temperatura de 150°C pelo período de 4 horas; para a resina epóxi comercial RenLam M e seu respectivo agente de cura Ren HY-956, foi utilizado o programa de cura recomendado pelo fabricante: 120°C por 4 horas.

Para a preparação dos corpos de prova com resina comercial, foram utilizados tubos de ensaio de polipropileno de 13,8 mm de diâmetro, material que suporta em uso contínuo uma temperatura máxima de 100°C (TRIPATHI, 2002). Por esta razão, os tratamentos foram realizados a 70°C pelo período de 24 horas. Para acelerar a cura e permitir a ocorrência da reação em temperatura mais moderada, foi utilizado um iniciador de cura, uma amina terciária, a

trietanolamina, na quantidade de 3,3% mol/mol (OLIVEIRA COSTA, 2001). Os corpos de prova foram extraídos dos moldes correspondentes e preparados para o ensaio de compressão por meio de lixas.

4.6 CARACTERIZAÇÃO POR ENSAIO DE COMPRESSÃO

Os ensaios de compressão foram realizados seguindo a norma ASTM D695-10, por meio da Máquina Universal de Ensaio Shimadzu UH com 1000 kN de capacidade (Japão), com velocidade de 1,3 mm/min e utilizando uma célula de carga de 50 kN. Os corpos de prova foram preparados conforme indicado pelo quadro 1.

Quadro 1 – Dados da preparação dos corpos de prova para ensaio de compressão.

Resina	Endurecedor	Tratamento Térmico	Comprimento	Diâmetro
Resina Comercial RenLam M	Ren HY-956	70°C por 24 h em mufla.	27,6 mm	13,8 mm
Resina Comercial RenLam M	Anidrido Maleico	70°C por 24 h em mufla.	27,6 mm	13,8 mm
Óleo de Soja Epoxidado - Ácido Acético	Anidrido Maleico	150 °C por 4 h em mufla	19,10 mm	9,55 mm
Óleo de Soja Epoxidado - Ácido Cítrico	Anidrido Maleico	150 °C por 4 h em mufla.	19,10 mm	9,55 mm

4.7 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A análise por espectroscopia no infravermelho foi realizada com auxílio do espectrômetro Shimadzu IRAffinity-1 (Japão), com resolução de 4 cm^{-1} na faixa de números de onda de $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, utilizando-se um acessório para ATR (*Attenuated Total Reflectance*) em um cristal de ZnSe. Foram obtidos os espectros dos óleos vegetais e das resinas produzidas, incluindo as resinas epóxi comerciais RenLam M-1 e Barracuda AR-300, nos quais seria verificada a presença de um estiramento em aproximadamente 823 cm^{-1} correspondente ao oxigênio oxirano (ESPINOSA PÉREZ et. al., 2009). Caracterizou-se também por esta técnica as resinas de óleos vegetais produzidas após o processo de cura.

4.8 CARACTERIZAÇÃO POR MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO

Para a medida de ângulo de contato (medida da hidrofobicidade do material) foi utilizada a metodologia descrita por MEJIA e colaboradores (2012) e também por LEE et al. (2010). Foram realizadas diversas medições do ângulo formado por gotículas de 10 µL de água deionizada na superfície das resinas curadas. As imagens foram registradas com auxílio de uma câmera fotográfica de alta resolução e os ângulos de contato foram medidos por meio do “software” de tratamento de imagens ImageJ (NIH – National Institute of Health, Bethesda, Maryland, EUA). Os testes foram realizados em quatro amostras diferentes, conforme mostrado no quadro 2.

Quadro 2: amostras e agentes de cura utilizados para medida de ângulo de contato.

Amostra	Resina Epóxi	Agente de cura utilizado
1	Óleo de soja epoxidado - ácido acético	Anidrido Maleico
2	Comercial RenLam M	Comercial Ren HY-956
3	Comercial RenLam M	Anidrido Maleico
4	Óleo de Soja Epoxidado - ácido cítrico	Anidrido Maleico

Foram realizadas no mínimo vinte medições diferentes para a melhor reprodutibilidade dos dados.

4.9 CARACTERIZAÇÃO POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A medida da temperatura de transição vítrea das amostras preparadas e curadas foi realizada utilizando o método padrão ASTM E1356-08 (ASTM International, 2014), utilizando o equipamento Shimadzu DSC-60 (Japão). Para esta análise, as amostras foram trituradas e cerca de 10 mg foram utilizados para a análise. Conforme descrito no método ASTM E1356-08, a amostra foi primeiramente aquecida com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 200°C sob fluxo constante de nitrogênio para a remoção de qualquer histórico térmico da amostra. Em seguida, foi realizado novo aquecimento com a mesma taxa anterior e registrou-se a temperatura de ponto médio como a temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras.

Realizou-se também a análise termogravimétrica, com auxílio do equipamento Shimadzu DTG-60 (Japão) para verificar a estabilidade térmica das diferentes amostras.

4.10 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS REVESTIDOS

Para a preparação dos eletrodos revestidos foram utilizadas almas de eletrodo de aço-carbono SAE1009 com 3,20 mm de diâmetro, utilização a formulação do eletrodo rutilico E6013 (ESAB, Belo Horizonte, MG), um dos principais eletrodos encontrados no mercado, que produz soldas de boa qualidade e apresenta baixo custo. A composição aproximada do revestimento deste eletrodo é apresentada na Tabela 7, juntamente com as respectivas funções de cada constituinte.

Tabela 7 - Composição típica de um eletrodo rutilico E6013 e funções dos componentes (Welding Process Handbook, 2003).

Constituinte	Eletrodo Rutilico (E6013)	Funções
Celulose	2 – 12 %	Formação de gás de proteção
Carbonato de Cálcio	0 – 5 %	Formação de gás de proteção e agente fluxante
Dióxido de Titânio (TiO ₂)	30 – 55 %	Formação de escória e estabilização do arco elétrico
Feldspato de potássio	0 – 20 %	Formação de escória e estabilização do arco elétrico
Mica	0 – 15 %	Extrusão e estabilização do arco elétrico
Argila – Clay	0 – 10 %	Extrusão e formação de escória
Ferro-Manganês	5 – 10 %	Adição de elementos de liga e desoxidação
Silicato de Sódio (Na ₂ SiO ₃)	5 – 10 %	Aglomerante e agente fluxante
Silicato de Potássio (K ₂ SiO ₃)	5 – 15 %	Estabilização do arco elétrico e aglomerante

Os eletrodos revestidos foram preparados por extrusão com o auxílio de uma prensa hidráulica. Em seguida, os eletrodos foram transferidos para um forno mufla (EDG, São Carlos, SP) com o objetivo de acelerar a cura das resinas, sendo utilizado o tratamento térmico a 150°C por 4 h para o óleo de soja epoxidado e 120°C por 4 h para a resina epóxi RenLam M (programa sugerido pelo fabricante).

Os primeiros testes foram realizados fazendo-se somente a substituição do aglomerante convencional silicato de potássio pelas resinas epóxi, utilizando-se como referência a proporção de 9 partes de revestimento de eletrodo rutilico E6013 para uma parte de resina epóxi (VAZ, 2014). Utilizou-se nestes experimentos o óleo de soja epoxidado com o agente de cura anidrido maleico e a resina epóxi comercial RenLam M com o seu correspondente agente de cura Ren HY-956. Os testes iniciais de soldagem a arco com eletrodos revestidos foram realizados no intuito de testar a soldabilidade dos eletrodos e a estabilidade do arco elétrico, utilizando-se chapas de aço-carbono A36 de espessura 13,2 mm, cuja especificação de composição química é apresentada na Tabela 8 (ASTM A36 / A36M. ASTM International, 1997).

Tabela 8- Especificação de Composição de Composição Química para Aço-Carbono A36 (adaptado de ASTM A36/A36M - 1997).

Elemento	Carbono, max %	Manganês, %	Fósforo, % máx	Enxofre, % máx	Silício, % máx	Cobre, % mín
Percentual	0,25	0,80 – 1,20	0,04	0,05	0,40	0,20

Para aumentar a estabilidade do arco elétrico e compensar a ausência de silicato de potássio, um estabilizante de arco, foi adicionado à formulação dos eletrodos cerca de 6 % de feldspato de potássio (VAZ, 2014), mantendo-se as demais quantidades constantes. O resfriamento das amostras foi realizado ao ar. Os resultados foram comparados com o eletrodo rutilico convencional E6013.

4.11 ANÁLISE METALGRÁFICA

Para realização da análise metalográfica e determinação da composição microestrutural do cordão de solda, as amostras foram cortadas com serra de fita, embutidas com baquelite a quente para planificação das peças e lixadas

progressivamente com as lixas 80, 120, 180, 220, 360, 400, 600 e 1200, com auxílio de uma politriz lixadeira metalográfica. Em seguida, os corpos de prova foram polidos utilizando alumina de 1 micrón e atacados utilizando solução de Nital 2% (VAZ, et. al. 2012). Finalmente, os corpos de prova foram analisados em microscópio óptico Olympus BX60M (Olympus America Inc., EUA), acoplado a uma câmara CCD Sony modelo Hyper-HAD (Japão), utilizando ampliações de 100, 200, 500 e 1000 vezes.

Foi realizada ainda a análise macrográfica com o intuito de verificar a penetração da solda e o perfil do cordão a olho nu.

4.12 ENSAIO DE DUREZA

Os ensaios de micro-dureza foram realizados com auxílio do micro-durômetro Shimadzu AMV-2 (Japão), utilizando uma carga de 980,7 mN e tempo de teste de 10s. Foram realizadas medições em dezesseis pontos distintos dos corpos de prova, sendo 5 pontos no metal de base, 3 pontos na zona termicamente afetada e 8 pontos no cordão de solda, conforme ilustrado pela Figura 17.

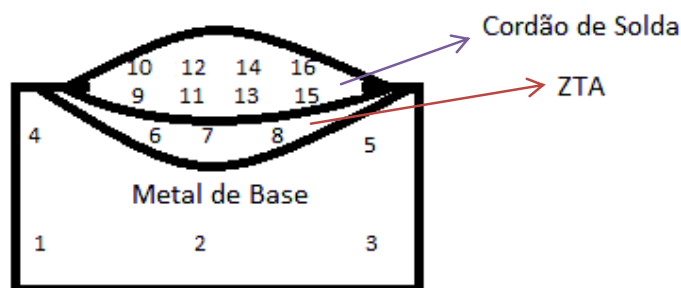


Figura 17 - Ilustração Esquemática para Medidas de Micro-Dureza.

Os testes foram realizados para as quatro amostras distintas utilizadas na metalografia, com o uso dos aglomerantes óleo de soja epoxidado e seu agente de cura anidrido maleico e também resina epóxi comercial RenLam M, com o seu correspondente agente de cura Ren HY-956. Para a comparação dos resultados de desempenho de soldagem, foi utilizado o eletrodo rutílico comercial E6013, com o respectivo aglomerante silicato de potássio.

4.13 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE OXIGÊNIO DO METAL DE SOLDA

Para a determinação do teor de oxigênio do metal de solda, as amostras foram cortadas com auxílio de disco de corte de modo a apresentar comprimento e largura de 5 mm. Foi realizada uma análise comparativa dos eletrodos produzidos com resina epóxi comercial RenLam M e óleo de soja epoxidado, com e sem adição de feldspato de potássio para estabilização do arco elétrico, com o auxílio de um determinador de oxigênio e nitrogênio ELTRA ON900 (Alemanha). Os resultados foram comparados ainda com os eletrodos convencionais AWS E6013, em que o aglomerante utilizado é silicato de potássio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os principais resultados obtidos neste trabalho.

5.1 DETERMINAÇÃO DE ÍNDICE DE IODO

São apresentados na Tabela 9 os resultados obtidos na determinação do índice de iodo dos óleos vegetais, e os correspondentes valores de máximo teor de oxigênio oxirano, calculados pela equação 4.

$$OO_t = \left\{ \frac{\frac{IV_o}{2A_i}}{100 + \frac{IV_o}{2A_i} A_o} \right\} x A_o x 100 \quad (4)$$

Sendo OO_t o máximo teor de oxigênio oxirano para um determinado óleo, IV_o o índice de iodo do óleo, A_i o número atômico do iodo e A_o o número atômico do oxigênio.

O cálculo do índice de iodo é realizado conforme a equação 5.

$$IV = \frac{(B - S) x N x 12,69}{massa(g)} \quad (5)$$

sendo B o volume gasto na titulação do branco, S o volume gasto na titulação da amostra, N a concentração em mol/L da solução padronizada de tiosulfato de sódio.

Tabela 9 - dados de índice de iodo para diversos óleos vegetais e os correspondentes valores de teor máximo de oxigênio oxirano.

Óleo Vegetal	Índice de lodo 1 (g I ₂ /100 g amostra)	Índice de lodo 2 (g I ₂ /100 g amostra)	Média	Desvio Padrão	Máximo teor de oxigênio oxirano (%)
Canola	112,66	114,61	113,6	1,37	6,68
Soja	132,01	131,48	131,75	0,37	7,67
Soja usado	132,79	124,36	128,58	5,96	7,50
Girassol	130,77	132,14	131,45	0,97	7,65
Nabo Forrageiro	78,19	81,29	79,74	2,19	5,12*
Ésteres Metílicos de Óleo de Canola	98,36	99,20	98,78	0,59	5,86
Ésteres Metílicos de Óleo de Soja	129,65	127,15	128,40	1,77	7,49
*Nota: para o caso do óleo de nabo forrageiro, utilizou-se como referência o valor de índice de iodo calculado (COONEY, 2009) a partir da composição do óleo.					

Os resultados da Tabela 9 demonstram também que a variação do índice de iodo para os ésteres metílicos de ácidos graxos em relação aos óleos vegetais correspondentes é muito pequena, conforme o esperado, uma vez que o processo de transesterificação não afeta as insaturações presentes na estrutura dos óleos vegetais.

Em seguida, são apresentados na Tabela 10 os resultados obtidos para o índice de iodo das resinas epóxi produzidas. O cálculo da conversão de ligações duplas foi realizado conforme a equação 6.

$$\%C_{LD} = 100x \frac{IV_o - IV_f}{IV_o} \quad (6)$$

sendo os valores de IV_o e IV_f correspondentes ao índice de iodo do óleo utilizado e do óleo epoxidado produzido, respectivamente.

Tabela 10 - Dados de índice de iodo para os óleos epoxidados produzidos e conversão de ligações duplas.

Matéria-prima da resina	Índice de lodo 1	Índice de lodo 2	Média	Desvio Padrão	Conversão de ligações duplas (%)
Óleo Canola	1,19	1,00	1,10	0,14	99,03
Óleo de Soja	0,90	0,80	0,85	0,073	99,07
Óleo de Soja – AC*	15,50	15,12	15,31	0,27	88,38
Óleo de Soja usado	3,46	3,06	3,26	0,28	97,52
Óleo de Girassol	1,88	1,99	1,93	0,075	98,53
Óleo de Nabo Forrageiro	1,23	1,43	1,33	0,14	98,44
Ésteres Metílicos de Óleo de Canola	2,91	2,87	2,89	0,029	97,07
Ésteres Metílicos de Óleo de Soja	2,45	2,46	2,455	0,0039	98,09
Óleo de Soja AC: refere-se a Óleo de Soja Epoxidado preparado com ácido cítrico.					

Os resultados da Tabela 10 demonstram que a conversão de ligações duplas foi praticamente 100 % para todas as amostras analisadas, incluindo os ésteres metílicos de ácidos graxos epoxidados, a exceção do óleo de soja epoxidado preparado com ácido cítrico, cuja conversão foi inferior a 90%. Neste caso,

podemos inferir que a utilização do ácido cítrico, um ácido menos reativo que o ácido acético, resulta na formação de ácido percítrico em menor extensão que a formação de ácido peracético, e neste caso o consumo de ligações duplas deve ser menor.

5.2 MEDIDA DE TEOR MÁSSICO DE OXIGÊNIO OXIRANO

Na

Tabela 11 apresenta-se uma síntese dos resultados obtidos nas titulações diretas para determinação de teor mássico de oxigênio oxirano.

Tabela 11 - Resultados da determinação de teor de oxigênio oxirano.

Matéria-prima da resina	Teor de Oxigênio oxirano 1 (%)	Teor de oxigênio oxirano 2 (%)	Média (%)	Desvio padrão	Conversão relativa oxigênio oxirano	Seletividade do método
Óleo Canola	6,30	6,23	6,27	0,043	93,73%	94,64%
Óleo soja	6,99	6,96	6,97	0,020	90,91%	91,77%
Óleo de Soja (AC)	5,20	5,21	5,205	0,007	67,86%	76,78%
Óleo soja usado	6,90	6,83	6,86	0,049	91,56%	93,88%
Óleo de Girassol	7,17	7,11	7,14	0,044	93,30%	94,69%
Óleo de Nabo Forrageiro	5,04	5,00	5,02	0,028	98,21%	99,76%
Ésteres Metílicos de Óleo de Canola	5,30	5,32	5,31	0,015	90,54%	93,27%
Ésteres Metílicos de Óleo de Soja	5,34	5,31	5,32	0,022	71,07%	72,46%
Petróleo – Barracuda AR-300.	6,33	6,32	6,32	0,006	N/A	N/A
Petróleo – RenLam M	6,85	6,93	6,89	0,059	N/A	N/A
Óleo de Soja AC: Óleo de Soja Epoxidado preparado com Ácido Cítrico						

Na Tabela 11 também são apresentadas as conversões relativas em oxigênio oxirano calculadas pela equação 7 (COONEY, 2009).

$$CR_{OO} = 100 \cdot \frac{OO_e}{OO_t} \quad (7)$$

Sendo CR_{OO} a conversão relativa em oxigênio oxirano, OO_e o teor mássico experimental de oxigênio oxirano e OO_t o teor máximo de oxigênio calculado por meio da conversão de ligações duplas (equação 6).

A seletividade do método é avaliada pelo comparativo entre a conversão de ligações duplas e a conversão relativa em oxigênio oxirano.

$$Seletividade = 100 \cdot \frac{CR_{OO}}{\%C_{LD}} \quad (8)$$

Os resultados demonstram que óleo de soja e óleo de girassol em especial são excelentes matérias-primas para a obtenção de óleos epoxidados, e os teores de oxigênio oxirano superam os das resinas comerciais Barracuda AR-300 e RenLam M, derivadas de petróleo. Tais resultados indicam que poderia ser viável a substituição gradual de tais resinas por compostos de fontes renováveis.

Os resultados demonstram, ainda, que a utilização de óleo de soja usado em frituras para a produção de resinas não incorre em perda significativa no teor de oxigênio oxirano, uma vez que tal teor foi reduzido de apenas 1,6 %. O óleo de nabo forrageiro, não comestível, pode ser utilizado para produzir resinas, embora o relativamente baixo teor de oxigênio oxirano limite a aplicação deste óleo epoxidado.

Os valores de conversão relativa em oxigênio oxirano são satisfatoriamente elevados para todos os óleos epoxidados, indicando, ainda, que o processo utilizado de produção de resinas poderia ser utilizado para praticamente qualquer óleo vegetal que possua uma quantidade razoável de insaturações em sua estrutura.

O resultado obtido de teor de oxigênio oxirano ficou aquém do esperado especialmente para os ésteres metílicos de óleo de soja, fato provavelmente associado a reações de degradação do anel oxirano. Neste caso, a melhor solução seria provavelmente a redução do tempo de reação para obter valores mais elevados de teor de oxigênio oxirano, tendo em vista que as insaturações foram consumidas quase que em sua totalidade.

5.3 MEDIDA DE VISCOSIDADES

Na Tabela 12 são apresentados os valores obtidos das viscosidades de diversos óleos epoxidados produzidos, além dos valores para as correspondentes matérias-primas, à temperatura de 30°C.

Tabela 12 - Valores de viscosidade dinâmica, densidade e viscosidade cinemática para as resinas produzidas e para as matérias-primas correspondentes.

Amostra	Rotação – torque (rpm)	Viscosidade Dinâmica (cP)	Densidade (kg/m ³)	Viscosidade Cinemática (mm ² /s)
Óleo de Canola	100,0	62,4	920	67,8
Óleo de Canola Epoxidado	100,0	229,8 – 230,4	810	283,7 - 284,4
Óleo de Soja	100,0	54,9 – 55,2	915	60,0 - 60,3
Óleo de Soja Epoxidado - Ácido Acético	50,0	328,1 – 328,7	870	377,1 - 377,8
Óleo de Soja Epoxidado - Ácido Cítrico	50,0	519,5 – 520,1	870	597,1 – 597,8
Ésteres Metílicos de Óleo de Canola	100,0	12,9 – 13,2	850	15,2 - 15,5
Ésteres Metílicos de Óleo de Canola Epoxidados	100,0	34,8	890	39,1
Ésteres Metílicos Óleo de Soja	100,0	10,8 – 11,1	850	12,7 - 13,0
Ésteres Metílicos Óleo de Soja Epoxidados	100,0	27,6 – 27,9	890	31,0 - 31,3
Resina Comercial Renlam M	10,0	2486 – 2489	1100	2260 - 2263

Podemos observar da análise da Tabela 12 que a viscosidade foi significativamente afetada não somente pelo processo de epoxidação, mas também pelo processo de transesterificação. No caso da última, a quebra das cadeias carbônicas de triglicerídeos no processo forma uma estrutura com massa molecular mais baixa e, por isso, a redução na viscosidade. A epoxidação leva a um aumento na viscosidade devido a formação de compostos com maior massa molecular e estrutura mais polar (ADHVARIU e ERHAN, 2002).

Podemos observar também que o óleo de soja epoxidado preparado com ácido cítrico apresenta viscosidade significativamente maior do que aquele preparado com ácido acético. Conforme mostrado na seção 5.2, a epoxidação com ácido cítrico produziu um composto com menor teor de oxigênio oxirano associado a uma menor seletividade do processo reacional. Com efeito, o que ocorreu mais provavelmente foi a abertura do anel epóxido após a formação do mesmo, levando a formação de compostos com a função orgânica álcool (R-OH): a interação intermolecular para estes compostos é por ligação de hidrogênio, ao invés da interação dipolo-dipolo do anel epóxido e, por isso, a viscosidade aumenta apreciavelmente (ADHVARIU et. al., 2005).

A viscosidade medida da resina epóxi comercial RenLam M é significativamente superior à dos óleos vegetais epoxidados, sendo da ordem de 4 vezes superior ao óleo de soja epoxidado e 6 vezes superior ao óleo de canola epoxidado. Este fato é decorrente da estrutura molecular maior da resina comercial, à base de éter diglicídico de bisfenol A, em uma estrutura mais ramificada e com a presença de dois anéis aromáticos, o que contribui para o aumento da viscosidade (HUNGERFORD et. al., 2014; LYNCH, 2007). O espectro no infravermelho desta resina comercial confirma a existência de grupos aromáticos e de função éter na estrutura, conforme pode ser observado na figura 20 apresentada mais adiante.

5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) – ÓLEOS VEGETAIS E ÓLEOS VEGETAIS EPOXIDADOS

Na Figura 18 mostra-se o espectro em infravermelho comparativo entre o óleo de soja e o óleo de soja epoxidado.

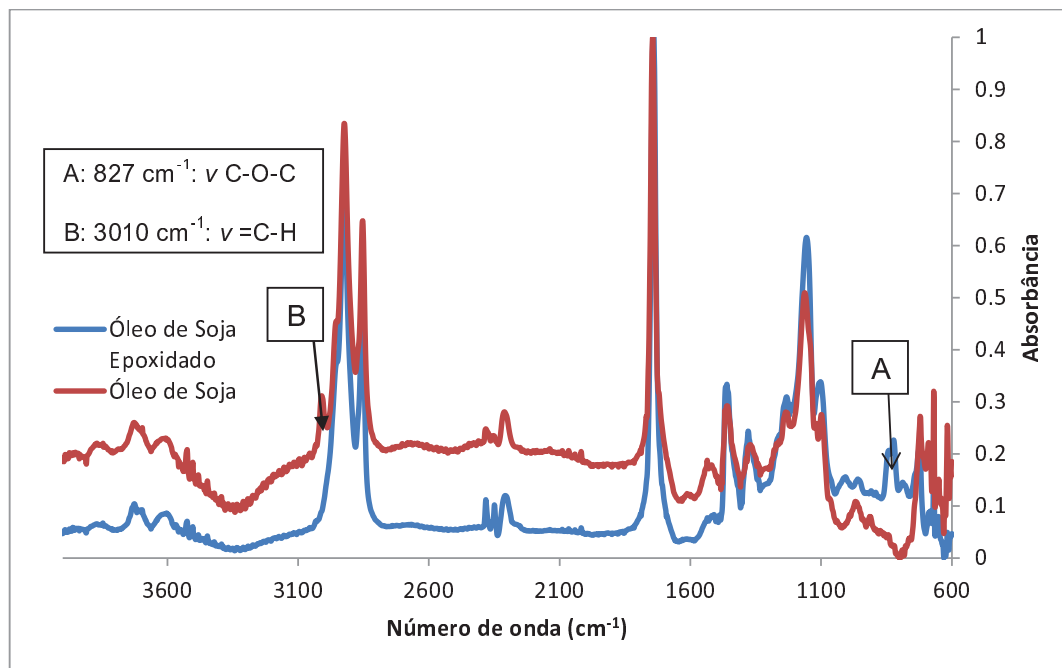


Figura 18 - Espectro Comparativo obtido em Infravermelho para o Óleo de Soja e para o Óleo de Soja Epoxidado.

A análise da Figura 18 permite observar que o óleo de soja epoxidado, em contraste com o óleo de soja, não apresenta o estiramento correspondente à ligação dupla na região de aproximadamente 3010 cm^{-1} (indicada por “B”), mas apresenta o estiramento correspondente à ligação C-O-C na região de aproximadamente 827 cm^{-1} . Este resultado confirma o resultado da determinação de índice de iodo e também da titulação direta com ácido bromídrico para a determinação do teor de oxigênio oxirano, em que se verificou que o óleo de soja epoxidado apresenta baixíssimo número de insaturações e um elevado teor de oxigênio oxirano.

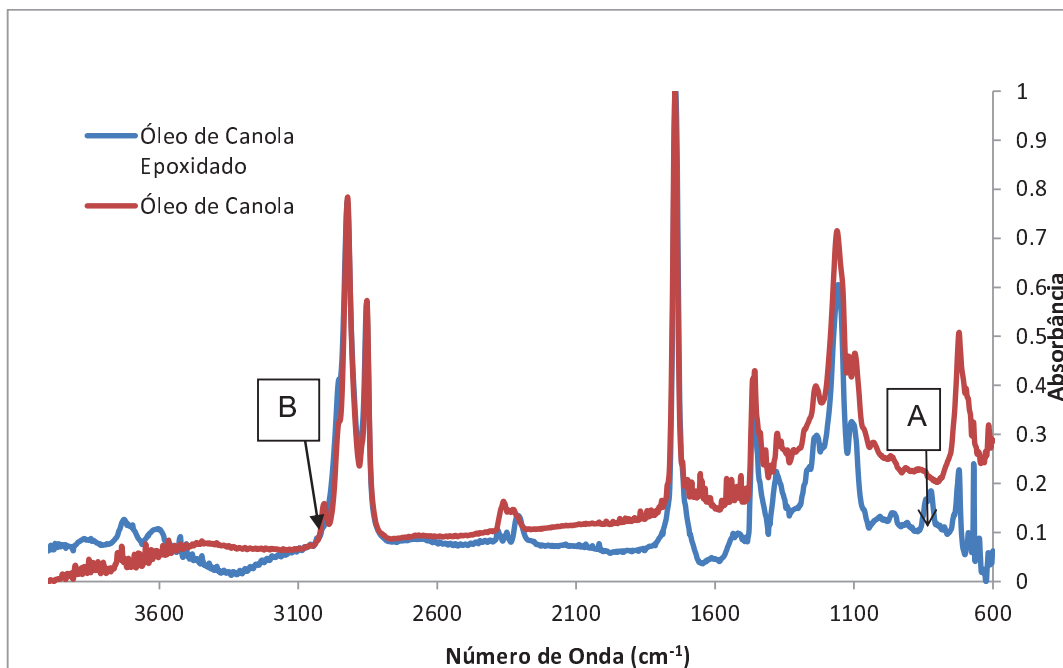


Figura 19 - Espectro Comparativo obtido em Infravermelho para o Óleo de Canola e para o Óleo de Canola Epoxidado.

A análise da Figura 19 é idêntica à análise da Figura 18, e podemos observar a similaridade entre as duas figuras. Podemos observar que o pico correspondente às ligações duplas $\text{C}=\text{C}$ não está presente no espectro do óleo de canola epoxidado, bem como o estiramento correspondente ao grupo epóxido, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, não está presente para o óleo de canola, indicando que houve um elevado rendimento reacional, corroborando com os dados das análises anteriores de oxigênio oxirano e de índice de iodo.

A Figura 20 mostra o espectro em infravermelho obtido para a resina epóxi comercial RenLam M.

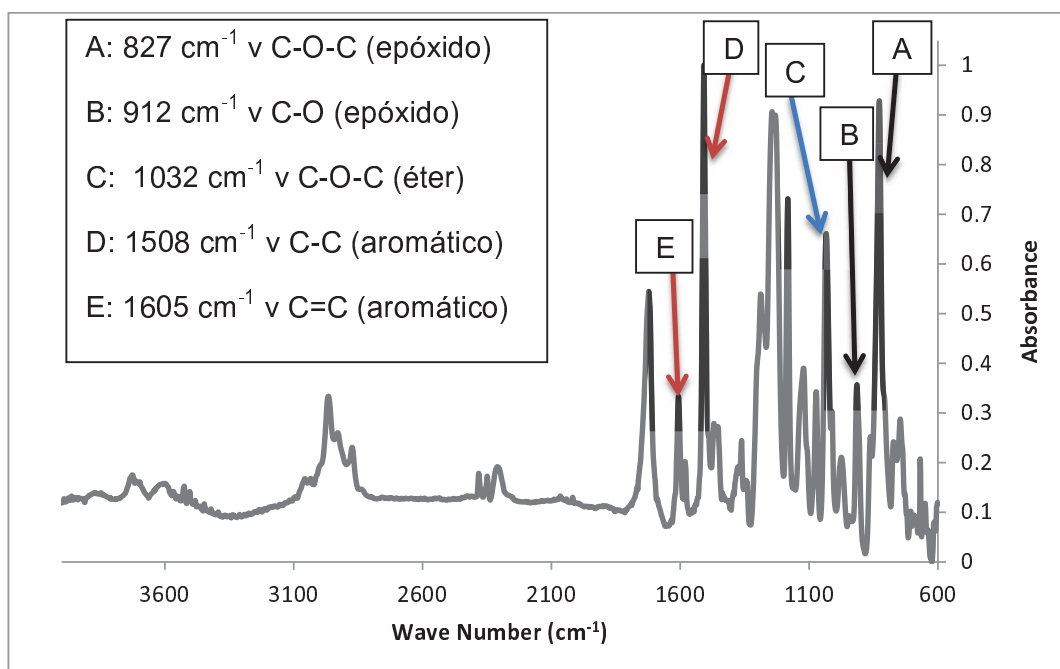


Figura 20 - Espectro em Infravermelho para a Resina Epóxi Comercial RenLam M.

Podemos observar na Figura 20 que há um pico bastante proeminente na região de 827,4 cm^{-1} (pico indicado por “A”), valor bastante aproximado ao obtido por ESPINOSA PÉREZ (2009) para os óleos vegetais epoxidados, pico atribuído ao grupo funcional epóxido. Comparando-se a Figura 20 com as figuras 18 e 19 vemos que há diferenças significativas nas estruturas da resina epóxi comercial RenLam M e dos óleos vegetais epoxidados: para a resina comercial, além dos picos de oxigênio oxirano vemos picos proeminentes de anel aromático e também da função éter. Esta estrutura tende a formar interações intermoleculares mais fortes do que as moléculas de óleos vegetais epoxidados, favorecendo o aumento de sua viscosidade, apenas comprovando o que foi visto na seção 5.3.

Já a Figura 21 mostra o espectro obtido para a resina epóxi comercial Barracuda[®] AR-300, que apresenta um pico bastante semelhante ao da resina epóxi RenLam M na região de 827,4 cm^{-1} (indicado por “B”), correspondente ao grupo funcional epóxido.

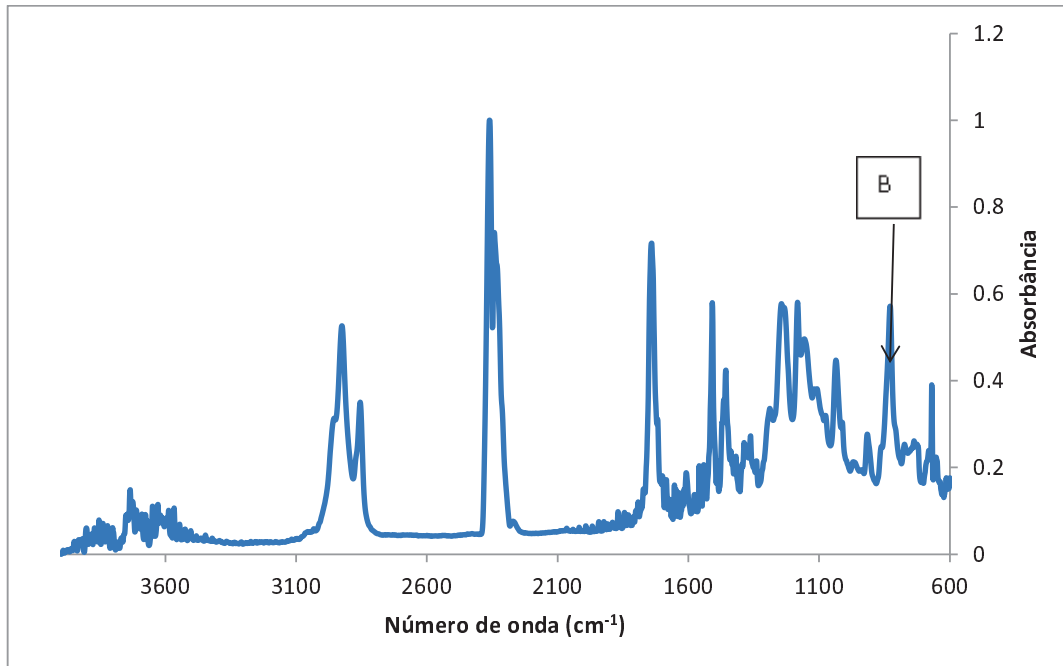


Figura 21 - Espectro no Infravermelho obtido para a resina epóxi comercial Barracuda AR-300.

5.5 MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO

A Figura 22 mostra algumas fotografias de pequenas gotas de água na superfície das resinas epóxi curadas. Uma análise preliminar mostra que a amostra 4, correspondente ao óleo de soja epoxidado preparado com ácido cítrico e curado com anidrido maleico é a amostra mais hidrofóbica entre as analisadas.

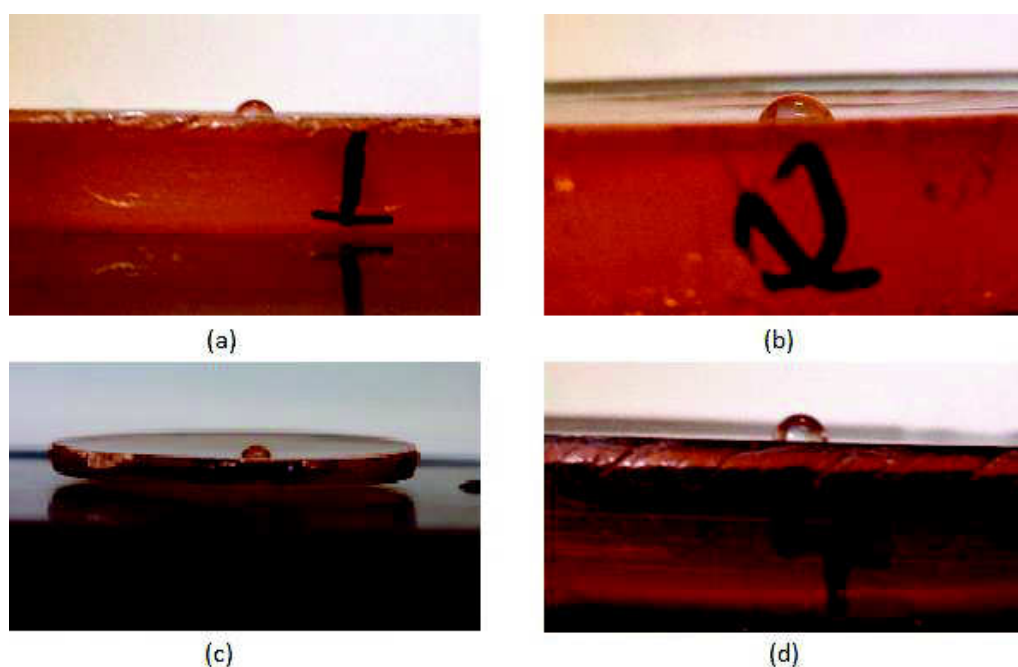


Figura 22 – Fotografias de algumas imagens para medida de ângulo de contato de água.

Os resultados da medida do ângulo de contato de gotas de 10 μ L de água deionizada sobre a superfície das resinas curadas são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13- Dados obtidos das Medidas de Ângulo de Contato de Água das Resinas Epóxi Curadas.

Amostra	Agente de Cura	Medições válidas realizadas	Ângulo de contato médio (graus)	Coefficiente de variação de Pearson (%)	Intervalo de confiança 95% (graus)
Óleo de soja epoxidado - ácido acético	Anidrido Maleico	22	51,71	6,34	52 \pm 1
Resina Comercial RenLam M	Endurecedor Comercial HY-956	22	48,83	7,20	49 \pm 1
Resina Comercial RenLam M	Anidrido Maleico	27	51,54	7,84	52 \pm 2
Óleo de soja epoxidado - ácido cítrico	Anidrido Maleico	25	63,78	4,55	64 \pm 1

Os dados apresentam variabilidade elevada considerando-se os valores de coeficiente de variação de Pearson, que podem ser atribuídas a pequenas interferências como distância de aplicação da gota de água ou mesmo variação

no volume da gota medido através de uma seringa. Entretanto, podemos observar que o óleo de soja epoxidado com ácido cítrico e curado com anidrido maleico apresenta a superfície mais hidrofóbica de todas as amostras testadas. Este fato pode ser atribuído ao seu menor teor de oxigênio oxirano, comparativamente ao óleo de soja epoxidado com ácido acético. Com efeito, um menor teor de oxigênio oxirano desfavorece as interações intermoleculares por ligação de hidrogênio da resina termofixa com as moléculas de água e assim é esperado que a superfície demonstre menor tendência à absorção de umidade pelo ambiente.

Como as superfícies são predominantemente hidrofílicas, a absorção de umidade do ambiente é favorecida, o que implica na necessidade de secagem dos eletrodos revestidos produzidos utilizando resinas ou óleos epoxidados, como será tratado mais adiante. Com efeito, para a resina epóxi RenLam M curada a absorção de umidade informada pelo fabricante (Huntsman) é de 1,05% num período de 14 dias, valor extremamente elevado.

Uma alternativa demonstrada no trabalho de WANG e ZUO (2009) é a modificação química da superfície das resinas epóxi pelas adições progressivas de um éter glicidílico fluorado (FGE). Para adições de até 10% do composto FGE à resina comercial à base de bisfenol A o ângulo de contato hidrofóbico foi elevado de 45° para 102°, tornando a superfície predominantemente hidrofóbica, o que pode ser uma alternativa para trabalhos futuros envolvendo produção de eletrodos impermeáveis a partir de resinas epóxi.

5.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) – ÓLEOS VEGETAIS EPOXIDADOS ANTES E DEPOIS DO PROCESSO DE CURA

Na Figura 23 é mostrado o espectro em infravermelho obtido para o óleo de soja epoxidado produzido com ácido cítrico após a cura com anidrido maleico.

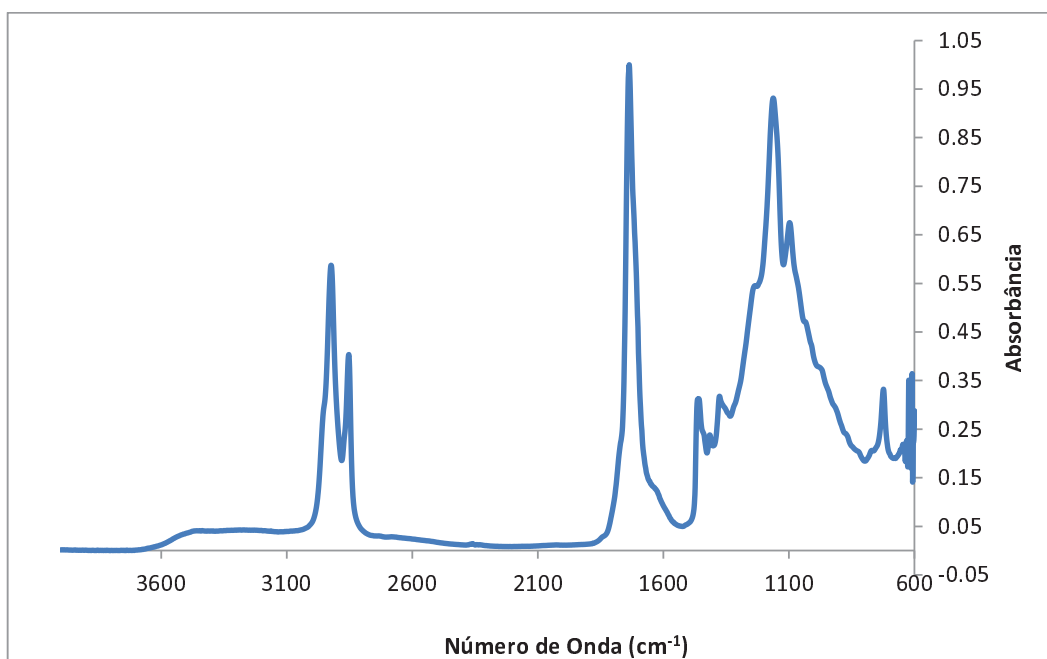


Figura 23 - Espectro em Infravermelho para o Óleo de Soja Epoxidado preparado com ácido cítrico e curado com anidrido maleico.

A seguir, na Figura 24, são mostrados os gráficos comparativos do óleo de soja epoxidado produzido com ácido cítrico antes e depois da reticulação de cura com anidrido maleico. Podemos notar que o pico em 823 cm⁻¹ correspondente ao grupo epóxido não mais é observado, indicando que a cura do óleo epoxidado ocorreu em grande extensão, como poderíamos esperar.

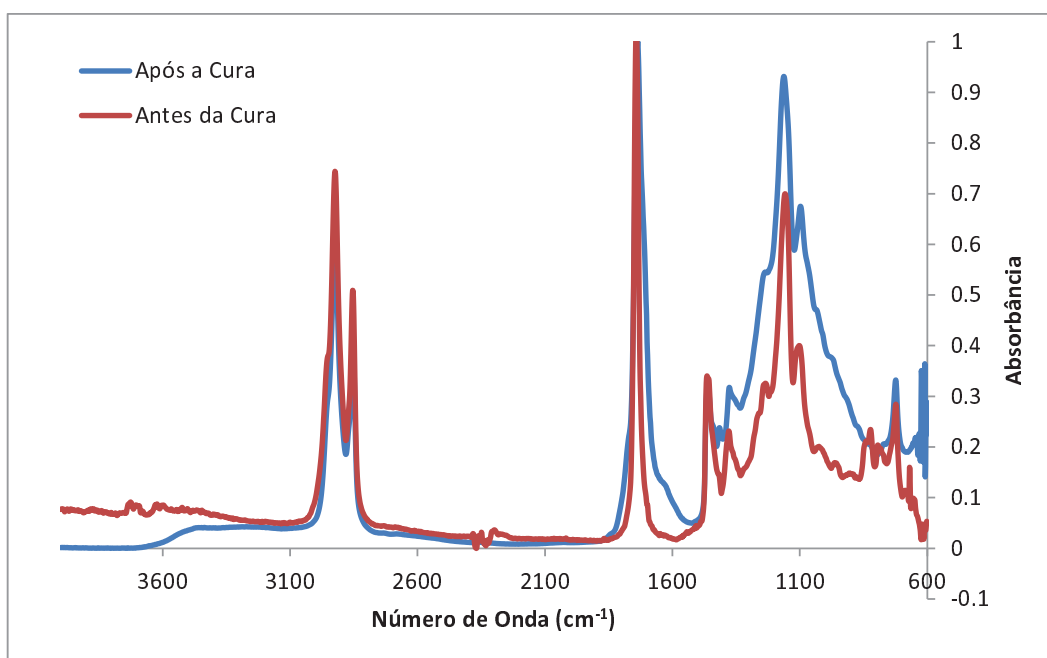


Figura 24 - Espectro em Infravermelho comparativo do Óleo de Soja Epoxidado preparado com ácido cítrico antes e depois do processo de cura.

Na Figura 25 mostra-se o espectro em infravermelho para o óleo de soja epoxidado preparado com ácido acético e curado com anidrido maleico.

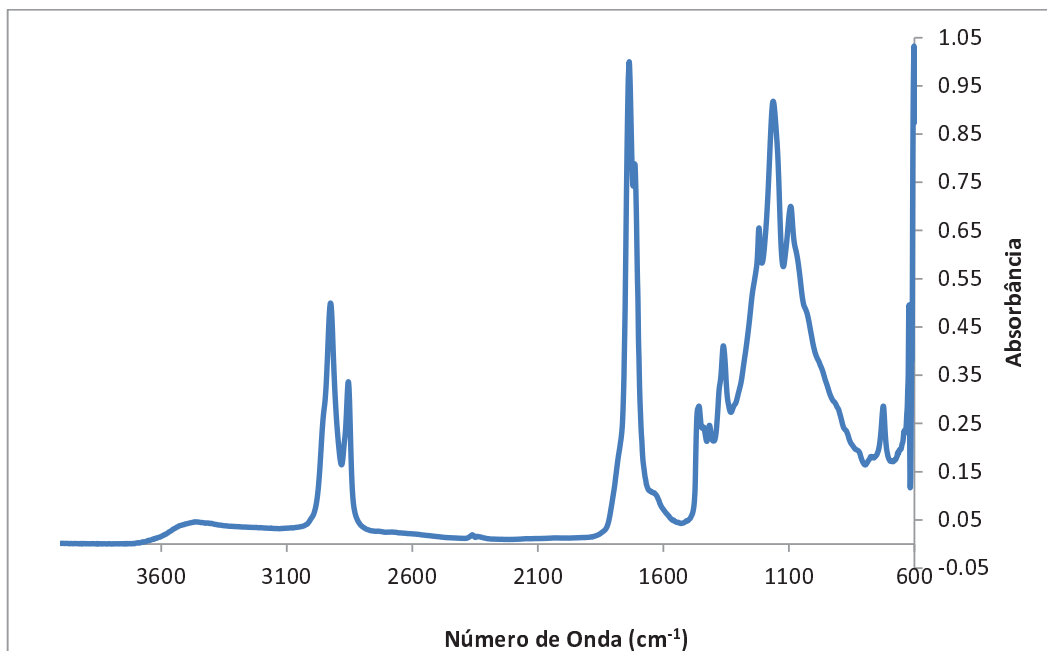


Figura 25 - Espectro em Infravermelho para o Óleo de Soja Epoxidado preparado com ácido acético e curado com anidrido maleico.

Em seguida, na Figura 26 tem-se o espectro em infravermelho comparativo do óleo de soja epoxidado antes e depois do processo de reticulação de cura.

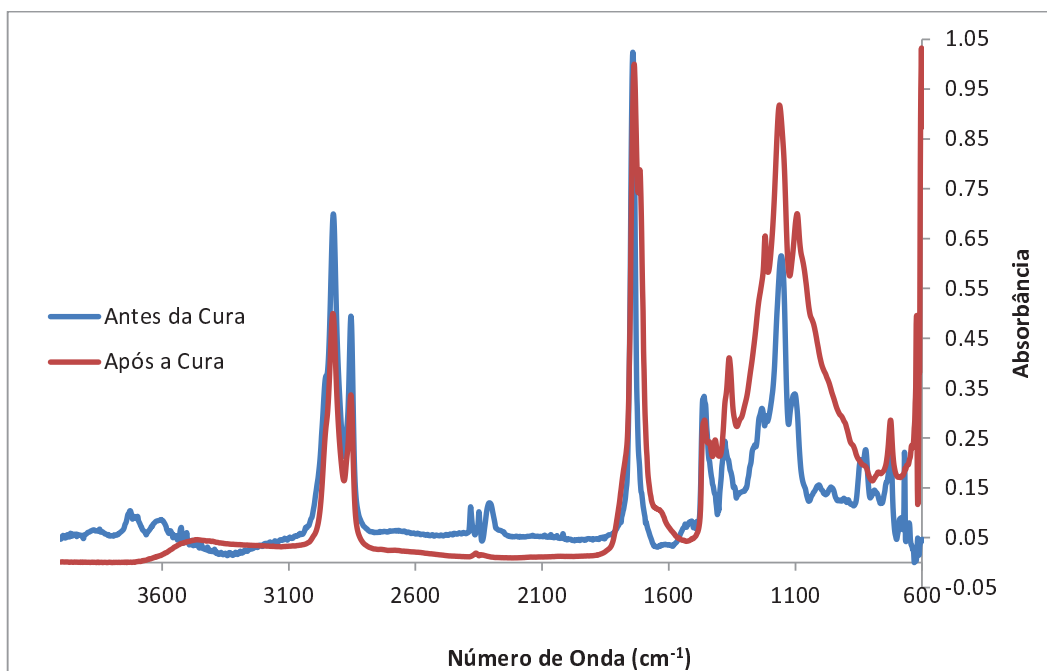


Figura 26 - Espectro em Infravermelho comparativo do Óleo de Soja Epoxidado preparado com ácido acético antes e depois do processo de cura.

A análise da Figura 26 demonstra que não se observa o pico correspondente aos grupos epóxido, demonstrando que o processo de cura ocorreu em extensão apreciável.

5.7 ANÁLISE TÉRMICA

A Tabela 14 apresenta um comparativo dos dados de temperatura de transição vítrea obtidos.

Tabela 14 - Dados obtidos de Temperatura de Transição Vítrea (T_g) para as Amostras Curadas.

Amostra	Agente de Cura Utilizado	Temperatura de Transição Vítrea ($^{\circ}\text{C}$)
Óleo de Soja Epoxidado - Ácido Acético	Anidrido Maleico	41,78
Óleo de Soja Epoxidado - Ácido Cítrico	Anidrido Maleico	Não detectado
Resina Epóxi Comercial RenLam M	Ren HY-956 (Comercial)	60,75 (Nota 1)
Resina Epóxi Comercial RenLam M	Anidrido Maleico	43,53
Nota 1: valor fornecido pelo fabricante é de 52°C , com o programa de cura de 7 dias a temperatura ambiente.		

O valor obtido de temperatura de transição vítrea do óleo de soja epoxidado preparado com ácido acético curado com anidrido maleico é relativamente elevado, comparável àquele obtido para a resina comercial RenLam M curada com anidrido maleico, utilizando as mesmas condições. As curvas obtidas para a medida da temperatura de transição vítrea são apresentadas no anexo deste trabalho.

O valor obtido para a resina comercial curada com o endurecedor HY-956 é ligeiramente superior ao fornecido pelo fabricante, fato decorrente da diferença nas condições de cura, indicando que o tratamento térmico a 150°C por 4h produz um grau de cura superior para esta amostra. Com efeito, a amostra utilizada pelo fabricante foi curada ao ar livre por 7 dias na temperatura de 25°C .

Para o caso da resina termofixa preparada a partir da epoxidação com ácido cítrico a transição vítrea não foi detectada pelo aparelho. Algumas possibilidades para explicar este fato são a baixa rigidez aparente do material observada ou uma transição gradual e lenta, que a sensibilidade do aparelho

não permitiu detectar. Com efeito, esta baixa rigidez poderá ser melhor observada na seção 5.8).

A Tabela 15 apresenta alguns valores encontrados na literatura para a temperatura de transição vítrea em trabalhos semelhantes.

Tabela 15 - Comparativo de Resultados de Temperatura de Transição Vítrea com os Dados da Literatura.

Amostra	Endurecedor	Tg (°C)	Referência
Óleo de Soja Epoxidado	Anidrido Maleico	35	OLIVEIRA COSTA, 2001
Óleo de Soja Epoxidado	Anidrido Ftálico	65	OLIVEIRA COSTA, 2001
Óleo de Soja Epoxidado	BPH	53,15	KIM e SHARMA, 2012
Óleo de Soja Epoxidado	Anidrido Metil-Hexaidroftálico	24,8	PAN et. al. 2011
Ésteres de Sacarose de Óleo de Linhaça Epoxidado	Anidrido Metil-Hexaidroftálico	103,7	PAN et. al. 2011
BPH: hexafluoroantimonato de benzilpirazina.			

Os resultados da Tabela 15 demonstram que o resultado de transição vítrea para o óleo de soja epoxidado preparado com ácido acético e curado com anidrido maleico é da mesma ordem de grandeza dos reportados na literatura para trabalhos semelhantes. Os resultados da referida tabela demonstram também que por meio de modificação química é possível aumentar expressivamente o valor da temperatura de transição vítrea, ampliando as possibilidades de aplicação das resinas epóxi derivadas de óleos vegetais.

A seguir são apresentados os resultados das análises termogravimétricas realizadas com o intuito de verificar a estabilidade térmica das amostras de resina epóxi ou óleos vegetais epoxidados após o processo de cura.

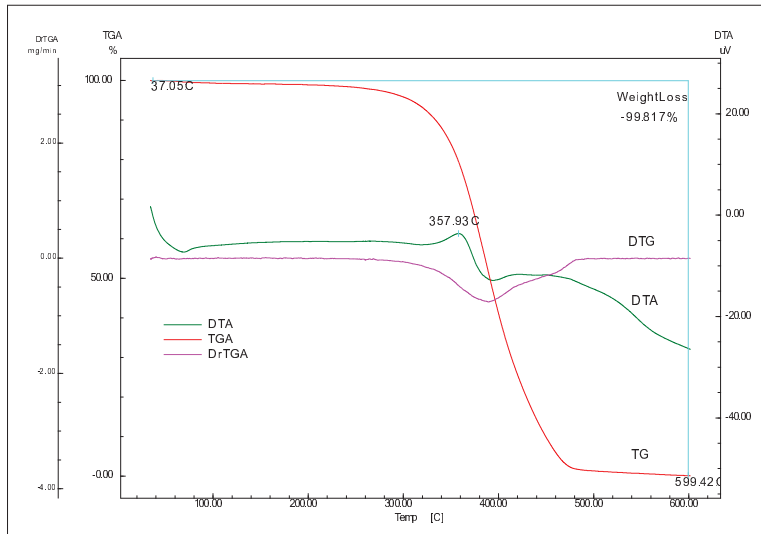


Figura 27 - Análise Termogravimétrica para Óleo de Soja Epoxidado (Ácido Acético) curado com Anidrido Maleico.

Da análise da Figura 27 podemos observar que o óleo de soja epoxidado preparado com ácido acético e curado com anidrido maleico apresenta boa estabilidade térmica, e a sua decomposição torna-se apreciável a partir da temperatura de 300°C, com pico a 357,93°C e temperatura final de decomposição de aproximadamente 480°C.

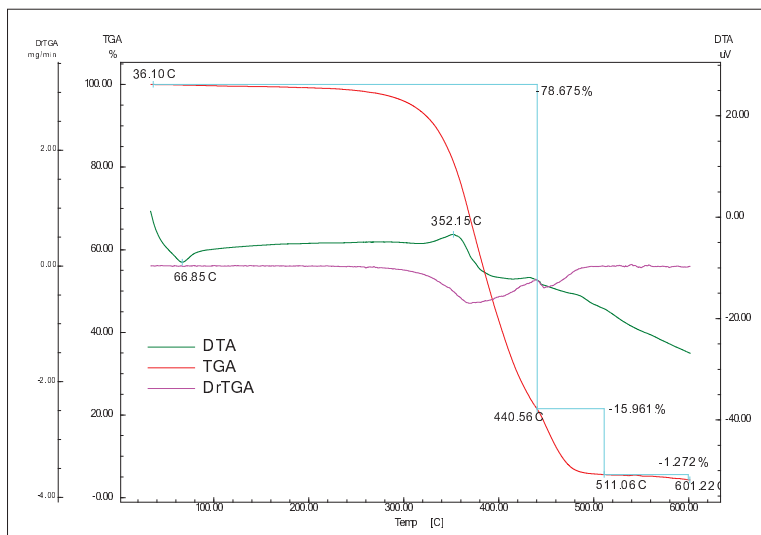


Figura 28 - Análise Termogravimétrica para Óleo de Soja Epoxidado (Ácido Cítrico) curado com Anidrido Maleico.

Podemos observar da análise da Figura 28 que o óleo de soja epoxidado preparado com ácido cítrico apresenta comportamento semelhante ao preparado com ácido acético após o processo de cura em termos de estabilidade térmica: a decomposição começa a ser relevante a partir de 300°C, com pico a 352,15°C.

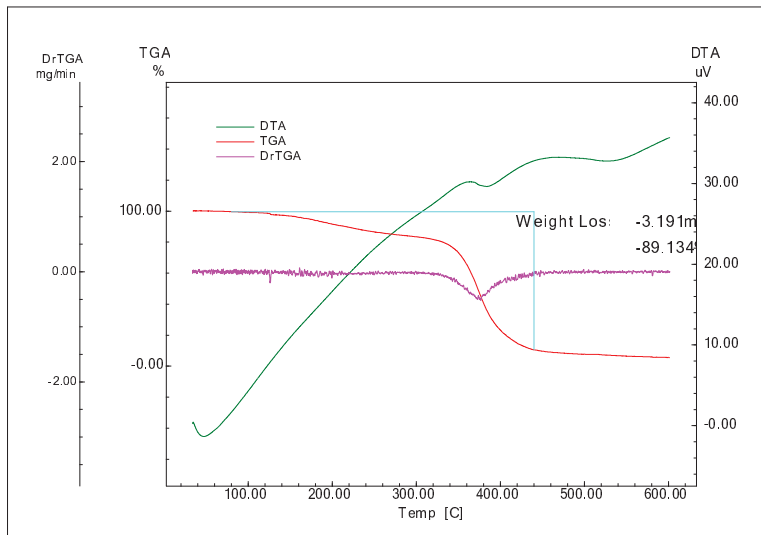


Figura 29 - Análise Termogravimétrica para a Resina Epóxi RenLam M curada com o agente de cura comercial Ren HY-956.

A análise da Figura 29 demonstra que a estabilidade térmica da resina epóxi comercial RenLam M é menor do que em comparação com os óleos de soja epoxidados: há uma decomposição apreciável da amostra a partir da temperatura de aproximadamente 150°C. A 400°C praticamente toda a amostra se decompõe.

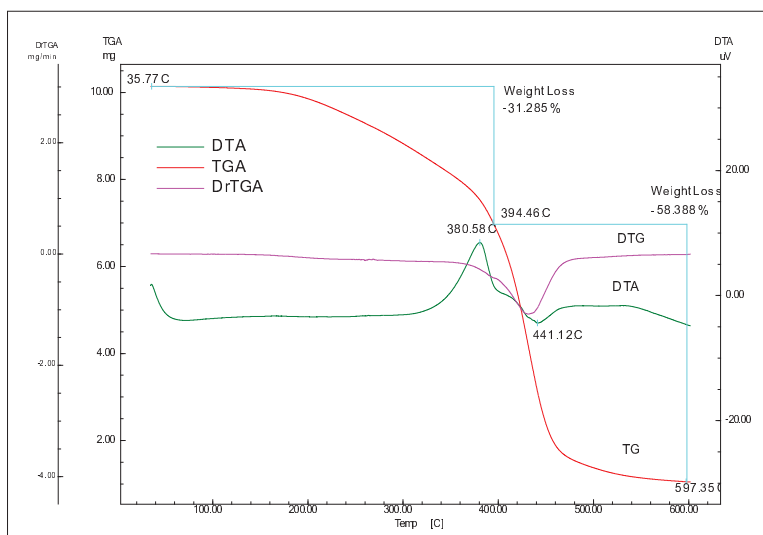


Figura 30 - Análise Termogravimétrica para a Resina Epóxi RenLam M curada com anidrido maleico.

Comparando-se a Figura 29 com a Figura 30 podemos observar que praticamente não houve variação na temperatura inicial de decomposição das amostras de resina epóxi RenLam M curadas com o endurecedor comercial Ren HY-956 e o anidrido maleico: ambas as amostras demonstram decomposição apreciável a partir de 150°C. Entretanto, a temperatura final de decomposição da amostra curada com anidrido maleico é ligeiramente superior, demonstrando que neste caso o anidrido maleico contribui uma melhor estabilidade térmica da resina epóxi RenLam M.

5.8 ENSAIOS DE COMPRESSÃO

A Tabela 16 apresenta os resultados preliminares médios de resistência máxima a compressão para os corpos de prova analisados.

Tabela 16 - Resultados Preliminares de Ensaio de Compressão para Óleos de Soja Epoxidados em Comparação com a Resina Epóxi Comercial RenLam M.

Amostra	Carga Máxima de Compressão				Módulo de Elasticidade de Compressão (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
	Força	Desvio Padrão	Pressão	Desvio Padrão		
RenLam M – Anidrido Maleico	38,43x10 ³ N	2,3x10 ³ N	256,96x10 ³ kPa	15,5x10 ³ N	1185	64,36
RenLam M – Ren HY956	23,93x10 ³ N	2,3x10 ³ N	159,99x10 ³ kPa	15,6x10 ³ N	1160	20,51
Óleo de Soja Epoxidado – Ácido Acético	225,02 N	20,90 N	3,14 kPa	0,29 kPa	16,14	2,27
Óleo de Soja Epoxidado – Ácido Cítrico	313,48 N	20,75 N	4,38 kPa	0,28 kPa	19,82	1,67

Os resultados da Tabela 16 demonstram que os melhores resultados de resistência a compressão foram obtidos para a resina epóxi comercial RenLam M curada com anidrido maleico, com valor superior ao encontrado para a mesma resina curada com o respectivo endurecedor comercial Ren HY-956. Este resultado confirma a expectativa de que o agente de cura utilizado influencia em grande escala as propriedades mecânicas de uma resina epóxi após a cura. Com efeito, o anidrido maleico, por ser um endurecedor cíclico, contribui para a formação de uma rede tridimensional com maior estabilidade e resistência em relação ao endurecedor HY-956, que é uma amina alifática a base de trietilenotetramina (TETA) (SALEH et. al. 2011).

O desempenho dos óleos de soja epoxidados produzidos foi bastante inferior ao da resina comercial. Comparando-se os óleos de soja epoxidados produzidos, aquele produzido com ácido cítrico, por possuir um menor teor de oxigênio oxirano e, portanto, menor rigidez do corpo de prova, resultou em uma estrutura mais flexível, próxima ao estado de borracha, e por isso suportou uma carga maior. Isto pode ser atribuído à estrutura química da resina epóxi RenLam M em comparação com os óleos de soja epoxidados: ao passo que a resina comercial apresenta dois grupos epóxido em sua estrutura e uma

estrutura cíclica com anéis aromáticos os óleos de soja epoxidados são baseados em moléculas de triglicerídeos alifáticas. Por esta razão, parece razoável que a carga compressiva suportada pela resina comercial RenLam M seja apreciavelmente maior.

Entretanto, as resinas preparadas a base de óleos vegetais, que possuem uma natureza flexível (PAN et. al., 2011) podem ser adicionadas às resinas epóxi comerciais, inerentemente frágeis, como uma forma de aumentar a resistência ao impacto. Esta seria uma alternativa ambientalmente correta e foi demonstrado no trabalho de WANG e SCHUMAN (2013) que não há um prejuízo significativo para as propriedades mecânicas do material quando estas adições são de até 10% em massa.

5.9 SOLDAGEM COM ELETRODOS REVESTIDOS E ANÁLISE MACROGRÁFICA

A Figura 32 e a Figura 33 apresentam, respectivamente, os cordões de solda obtidos para a soldagem com eletrodos revestidos com resina epóxi comercial RenLam M, óleo de soja epoxidado, utilizando uma corrente de soldagem de 120 A, ao passo que a Figura 31 mostra os cordões obtidos com a utilização do eletrodo rutílico convencional E6013, aglomerado com silicato de potássio, com a corrente de soldagem de 150 A.



Figura 31 - Fotografia de cordão de solda produzido com eletrodo revestido convencional E6013 (sem ampliação).

A corrente de soldagem foi ajustada de forma a produzir uma pequena quantidade de respingos e ao mesmo tempo permitir uma melhor estabilização do arco elétrico.

A seguir são mostradas algumas fotografias dos cordões de solda obtidos.



Figura 32 - Cordões de Solda obtidos para Soldagem com Eletrodo Revestido com Óleo de Soja Epoxidado (com 6% de Feldspato de potássio – fotografia sem ampliação).



Figura 33 - Cordões de Solda obtidos para Soldagem com Eletrodo Revestido com Óleo de Soja Epoxidado (sem adição de feldspato de potássio – fotografia sem ampliação).

Comparando-se a Figura 32 com a Figura 33 é possível observar que a adição de feldspato de potássio, por permitir uma melhor estabilização do arco elétrico, resultou em cordões de solda com qualidade um pouco melhor, com menos porosidades superficiais no cordão. Uma vantagem observada dos eletrodos revestidos com resinas epóxi é a formação de escória de fácil remoção.

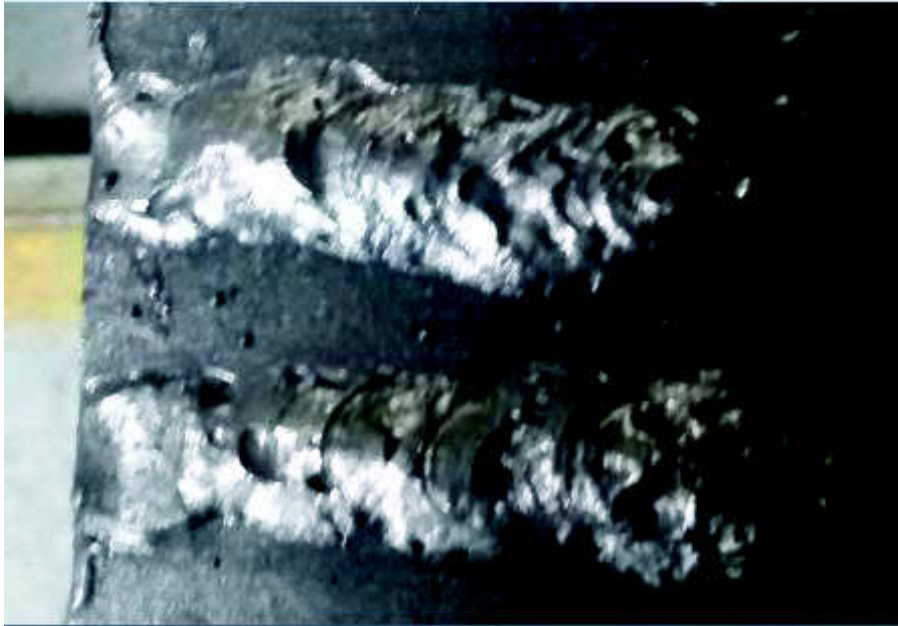


Figura 34 - Cordões de Solda obtidos em Soldagem com Eletrodo Revestido com Resina Epóxi RenLam M (com 6% de Feldspato de potássio – fotografia sem ampliação).



Figura 35 - Cordões de Solda obtidos em Soldagem com Eletrodo Revestido com Resina Epóxi RenLam M (sem adição de feldspato de potássio – fotografia sem ampliação).

O mesmo comportamento verificado para as amostras soldadas com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado foi verificado para a resina comercial RenLam M: com efeito, houve melhor estabilização do arco elétrico com a adição de feldspato de potássio ao revestimento, resultando em cordões de

melhor qualidade e menor número de porosidades superficiais, conforme demonstrado pela Figura 34 e pela Figura 35.

A seguir são mostradas as fotografias da macroestrutura dos diversos cordões de solda produzidos, sem ampliação.

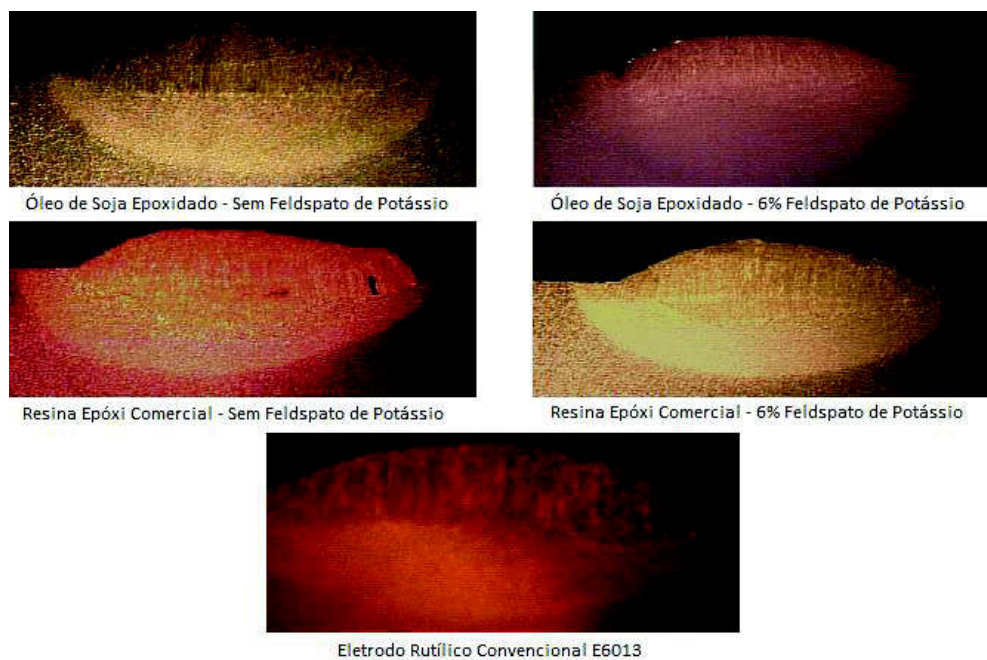


Figura 36 - Fotografias da Macroestrutura dos Diversos Cordões de Solda Produzidos (sem ampliação).

Na Tabela 17 são apresentados os dados de diluição dos cordões de solda, teor de carbono estimado pela diluição e penetração da solda. A diluição foi estimada através da seguinte fórmula:

$$\text{Diluição} = 100x \frac{\text{Massa do Metal de Base}}{\text{Massa total da Zona Fundida}} \quad (9)$$

Uma alternativa para o cálculo da diluição é utilizar as áreas referentes ao metal de base fundido e ao cordão de solda (MODENESI et. al., 2012).

$$\text{Diluição} = 100x \frac{\text{Área}_{MBF}}{\text{Área}_{CS}} \quad (10)$$

Sendo Área_{MBF} a área total do metal de base fundido e Área_{CS} a área referente à zona fundida total, dados estimados através do software de tratamento de imagem ImageJ.

Tabela 17 - Dados obtidos de Análise Macrográfica: Diluição, Penetração da Solda e Teor de Carbono Estimado pela Diluição.

Amostra	Diluição (%)	Penetração (mm)	Teor de Carbono Estimado pela Diluição (%)
Óleo de Soja Epoxidado - 6% Feldspato de Potássio	43,69	0,85	13,81
Óleo de Soja Epoxidado - Sem Feldspato de Potássio	41,77	0,87	13,59
Resina Epóxi Comercial - 6% Feldspato de Potássio	43,18	0,78	13,75
Resina Epóxi Comercial - Sem Feldspato de Potássio	48,02	1,42	14,28
Eletrodo Rutílico Convencional E6013	35,57	0,65	12,91

Da análise da Tabela 17 podemos observar que a penetração da solda foi aumentada para todas as amostras em comparação com o eletrodo rutílico comercial E6013, e tal aumento é esperado porque um eletrodo com composto orgânico utilizado como aglomerante deve exibir algumas características de eletrodo celulósico. Podemos observar, ainda, que há uma elevação apreciável no teor de carbono em relação ao eletrodo comercial, e provavelmente este aumento é decorrente da incorporação de carbono presente nas cadeias dos aglomerantes resina epóxi RenLam M e óleo de soja epoxidado. Tal aumento no teor de carbono é um indicativo de que há uma piora nas propriedades mecânicas do metal de solda como ductilidade e tenacidade, favorecendo um aumento de dureza. A consistência dessa afirmativa será confirmada ao longo das seções 5.10 e 5.11. Comparando-se, por exemplo, as soldas realizadas com o eletrodo rutílico comercial E6013 e a realizada com a resina epóxi comercial RenLam M sem a adição de feldspato de potássio notamos que houve um aumento superior a um ponto percentual no teor de carbono, um aumento muito expressivo.

5.10 ANÁLISE DE MICROESTRUTURA

Na Figura 37 podemos observar a microestrutura do metal de base aço-carbono A36 utilizando a ampliação de 1000 vezes.

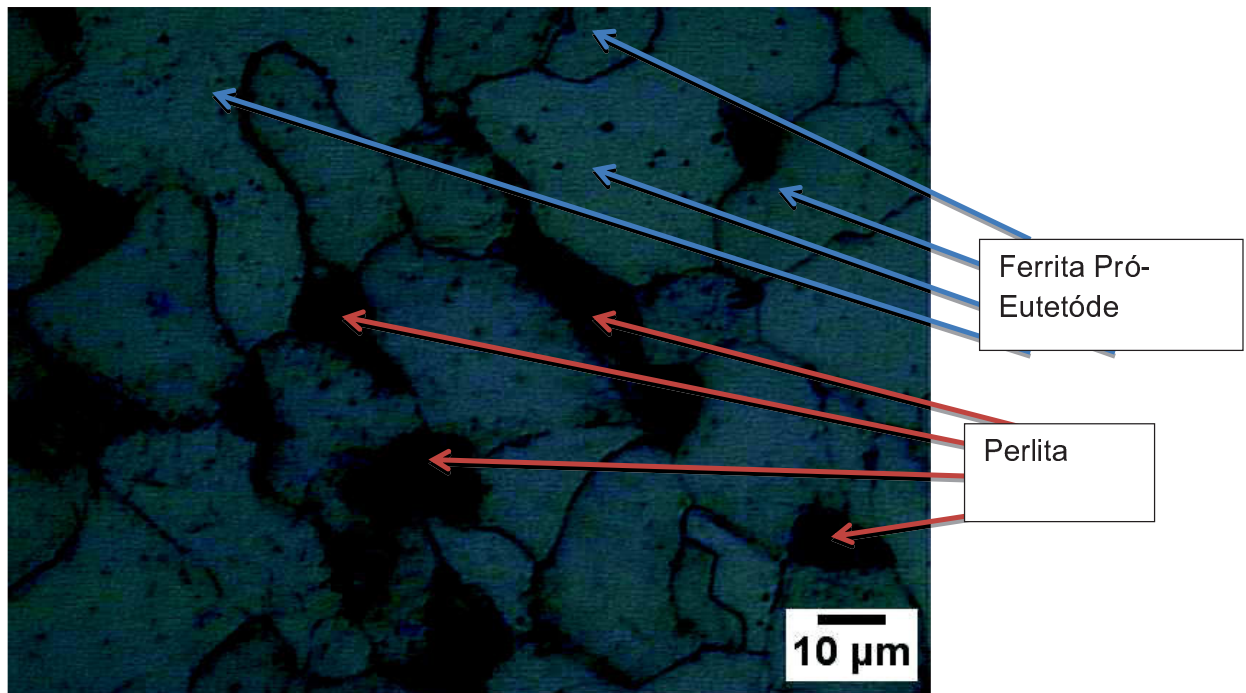


Figura 37 - Microestrutura do metal de base aço-carbono A36 (ampliação de 1000 vezes).

Na Figura 37 podemos observar que as estruturas presentes no metal de base são a ferrita pró-eutetóide (áreas claras) e a perlita (áreas escuras), o que poderíamos esperar para um aço-carbono com baixo teor de carbono, de 0,25% para o aço-carbono A36. μm

A seguir são apresentadas as micrografias correspondentes aos cordões de solda para as cinco amostras testadas, em duas regiões do cordão. Para evitar que este texto se torne demasiadamente cansativo, as fotografias das micrografias suplementares de cada cordão de solda são apresentadas na seção de ANEXO, nas figuras 9.4 a 9.11.

- Resina Epóxi RenLam M – com 6% de Feldspato de potássio

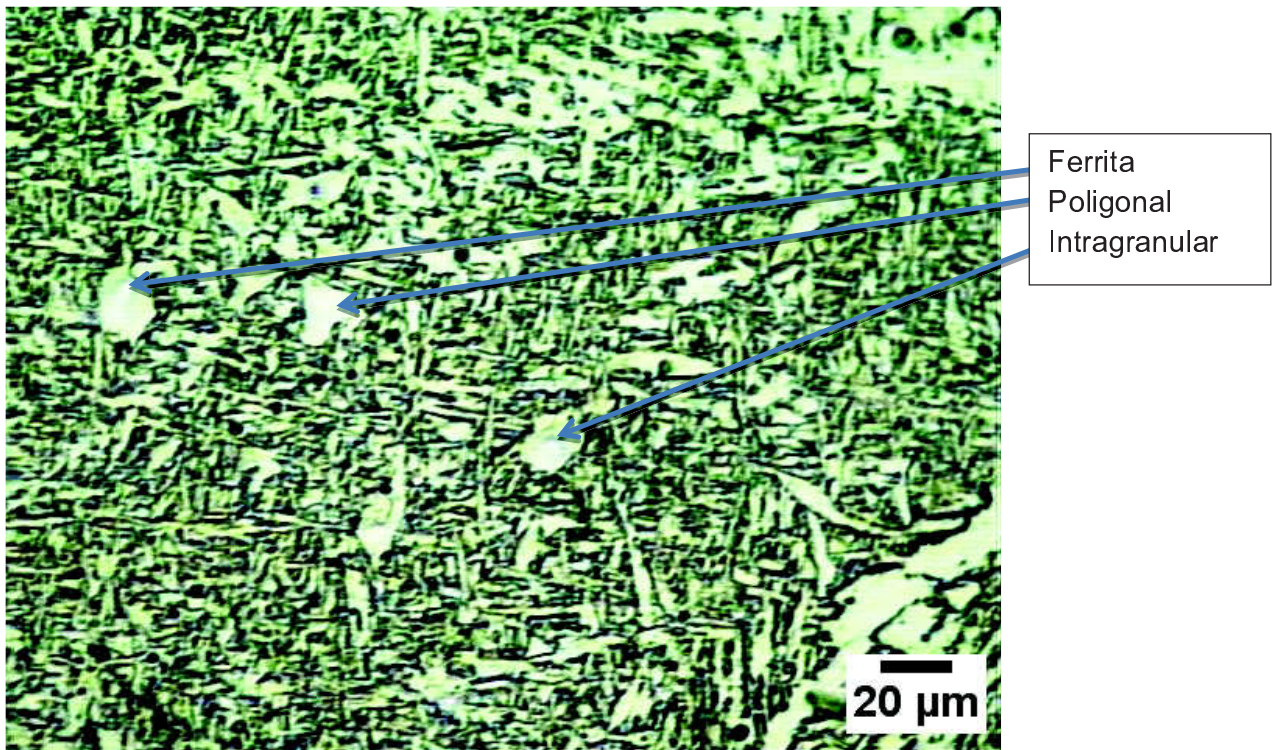


Figura 38 - Microestrutura do cordão de solda obtido para a soldagem com eletrodo de resina epóxi comercial RenLam M como aglomerante e com 6% de feldspato de potássio - região central.

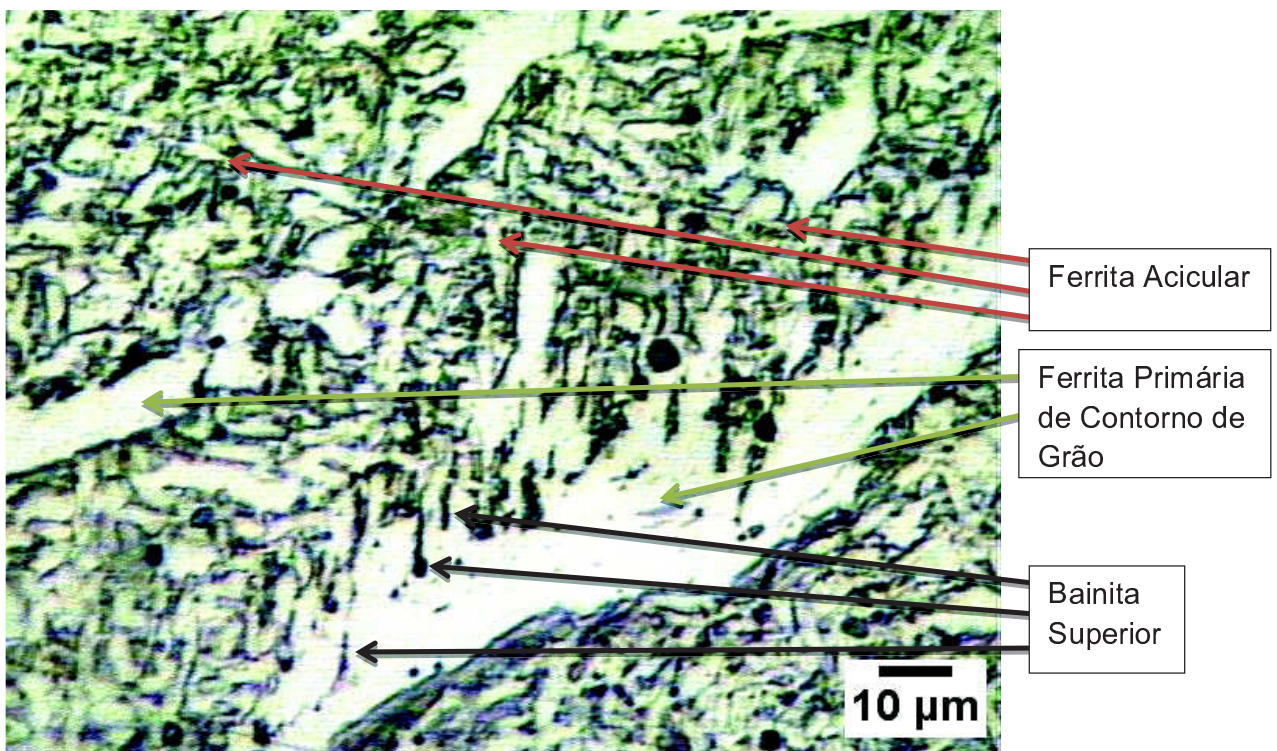


Figura 39 - Microestrutura do cordão de solda obtido para a soldagem com eletrodo de resina epóxi comercial RenLam M como aglomerante e com 6% de feldspato de potássio - região central.

Na região central do cordão de solda (Figura 39) podemos observar uma quantidade expressiva do microconstituente ferrita acicular, na forma de pequenas agulhas, o que contribui para a melhoria das propriedades mecânicas do metal de solda, ao reduzir a dureza e aumentar a ductilidade. Podemos notar nesta região também uma quantidade expressiva de ferrita primária de contorno de grão e de ferrita poligonal intragranular. Algumas áreas pretas em torno dos grãos de ferrita com segunda fase alinhada são mais provavelmente de bainita superior.

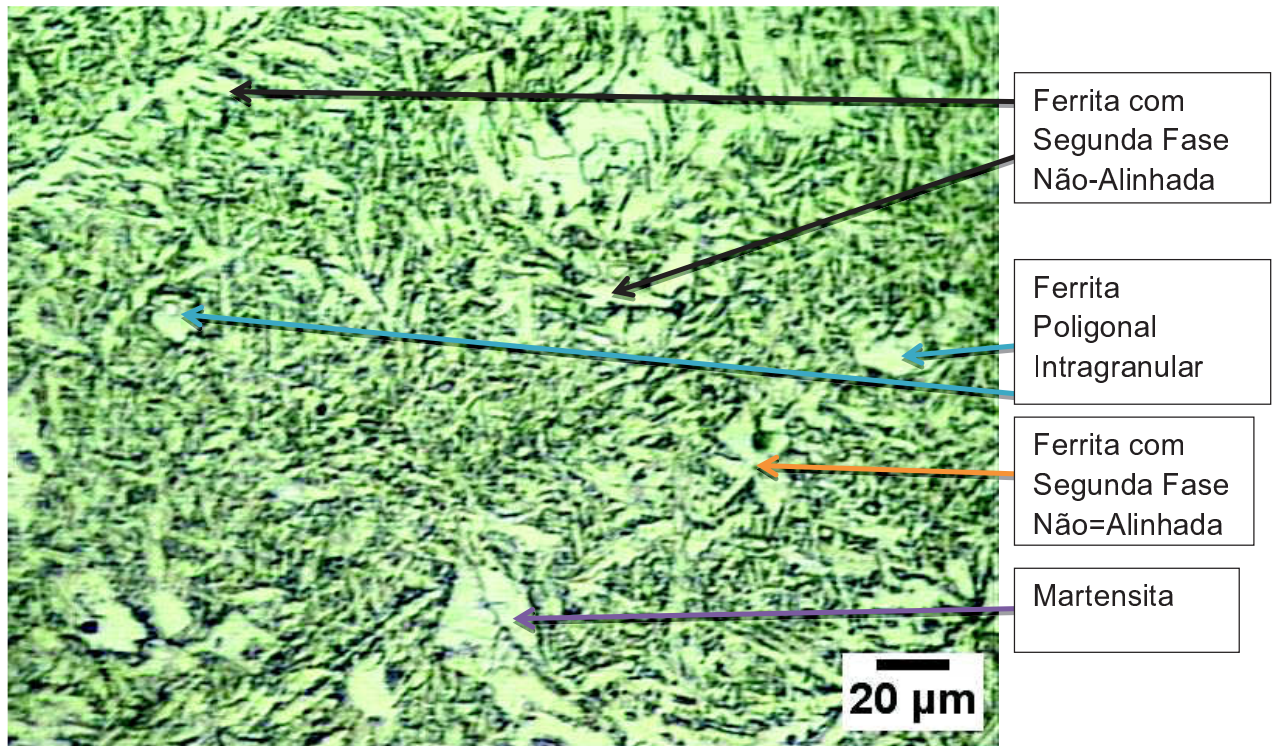


Figura 40 - Microestrutura do cordão de solda obtido para a soldagem com eletrodo de resina epóxi comercial RenLam M como aglomerante e com 6% de feldspato de potássio - região direita.

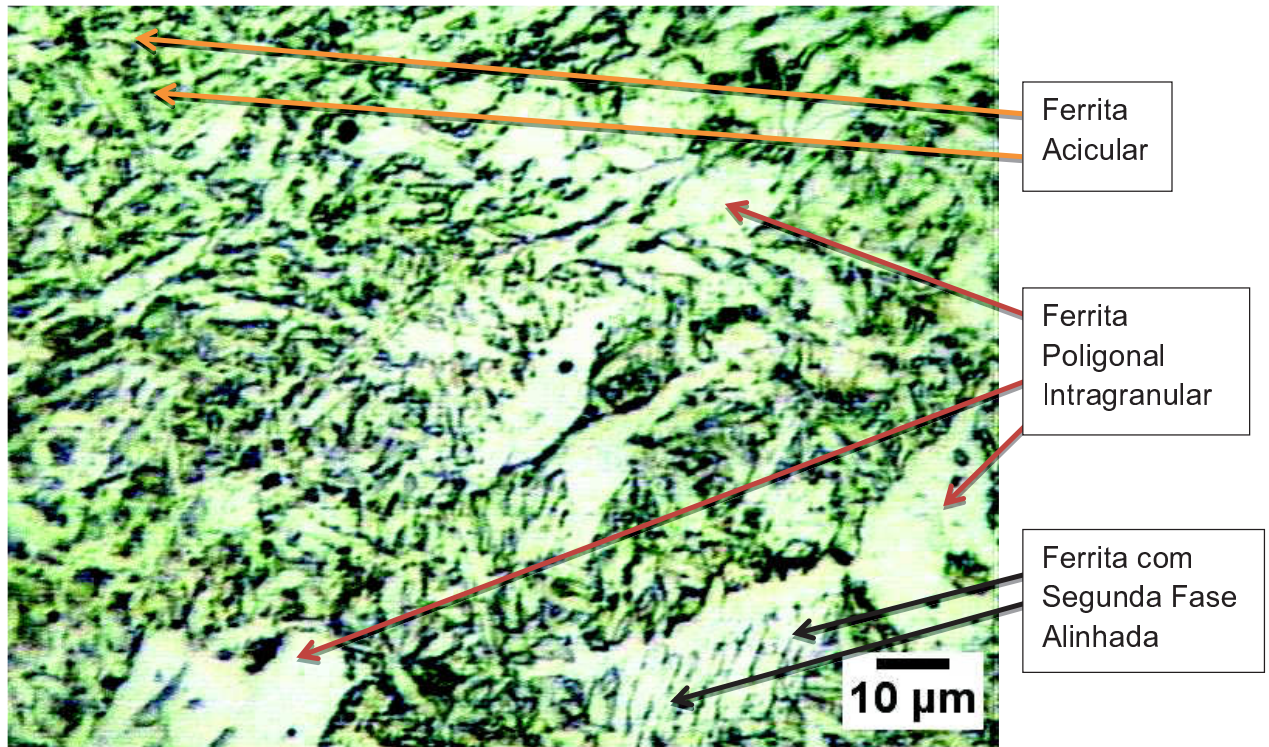


Figura 41 - Microestrutura do cordão de solda obtido para a soldagem com eletrodo de resina epóxi comercial RenLam M como aglomerante e com 6% de feldspato de potássio - região direita.

Nas regiões mais claras da microestrutura podemos identificar algumas formas de ferrita. De acordo com a classificação do IIW (IIW, 1988) podemos classificar estas formas como ferrita primária de contorno de grão e ferrita poligonal intragranular. Podemos observar, ainda, uma razoável quantidade de ferrita acicular nesta zona direita do cordão e partes de ferrita com segunda fase alinhada. Nestas amostras existem também pequenas quantidades de bainita superior entre os grãos de ferrita com segunda fase alinhada.

- Resina Epóxi RenLam M – sem adição de Feldspato de potássio

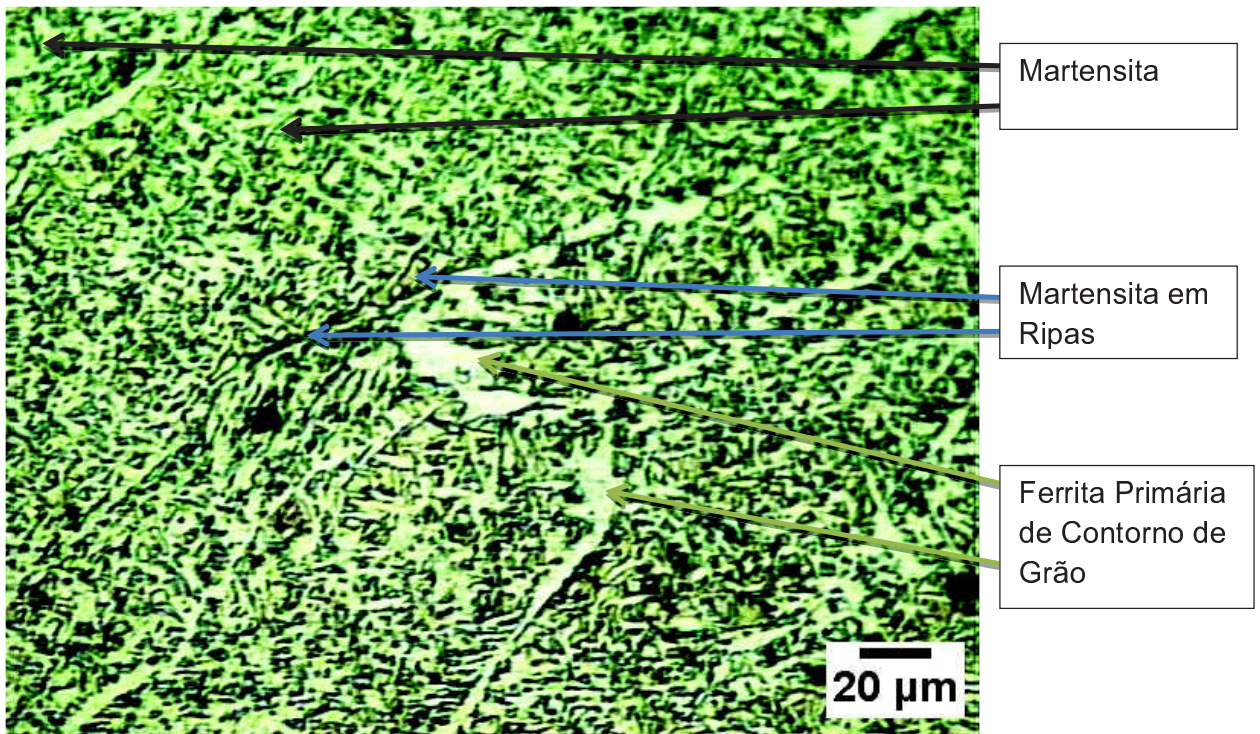


Figura 42 - Microestrutura do cordão de solda obtido para a soldagem com eletrodo de resina epóxi comercial RenLam M como aglomerante e sem adição de feldspato de potássio - região central do cordão.

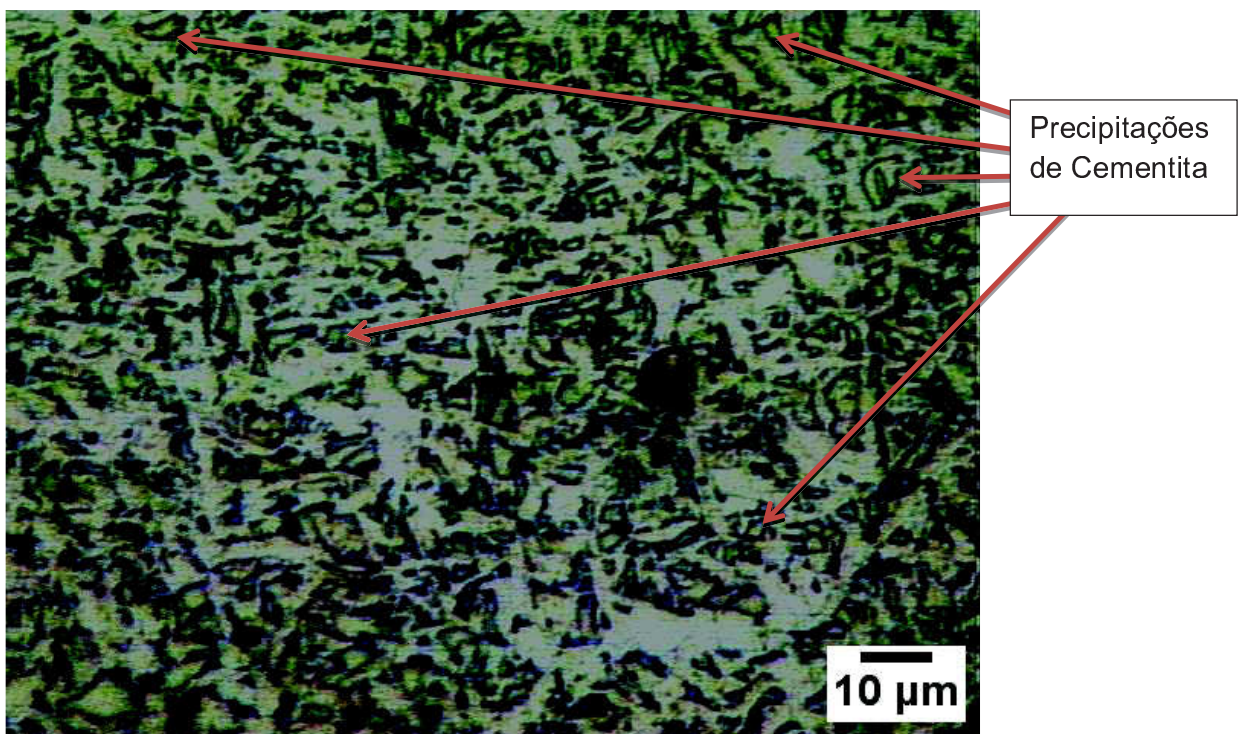


Figura 43 - Microestrutura do cordão de solda obtido para a soldagem com eletrodo de resina epóxi comercial RenLam M como aglomerante e sem adição de feldspato de potássio - região central do cordão.

Analisando a Figura 42 e a Figura 43, podemos notar uma grande diferença entre as amostras soldadas com eletrodo preparado com resina epóxi RenLam M com e sem a adição de feldspato de potássio, em termos do perfil do cordão de solda: ao passo que a amostra soldada com a adição de feldspato de potássio possui um perfil acicular, a amostra soldada sem adição de feldspato apresenta um perfil predominantemente equiaxial. Para a amostra em que não foi adicionado feldspato de potássio ao revestimento, houve uma grande formação de martensita em ripas, fato que está diretamente atrelado a um aumento no teor de carbono no metal de solda: uma evidência do aumento no teor de carbono é a precipitação de cementita entre vários grãos de ferrita, conforme demonstrado pela Figura 43, consistente com o resultado apresentado na Tabela 17 (Dados obtidos de Análise Macrográfica: Diluição, Penetração da Solda e Teor de Carbono Estimado pela Diluição). Outro efeito deste provável aumento no teor de carbono é a formação de martensita, devido ao resfriamento rápido que não permitiu a difusão do carbono, formando estruturas com elevada dureza, resultado verificado na seção 5.11: os valores de micro-dureza no centro do cordão de solda atingiram 370 HV, valor extremamente elevado. No item anterior, foi apresentada a microestrutura para a amostra em que foi adicionado feldspato de potássio ao revestimento: não há basicamente nenhuma formação de martensita, mas sim de estruturas como a ferrita acicular e ferrita com segunda fase alinhada, contribuindo para uma estrutura com menor valor de dureza.

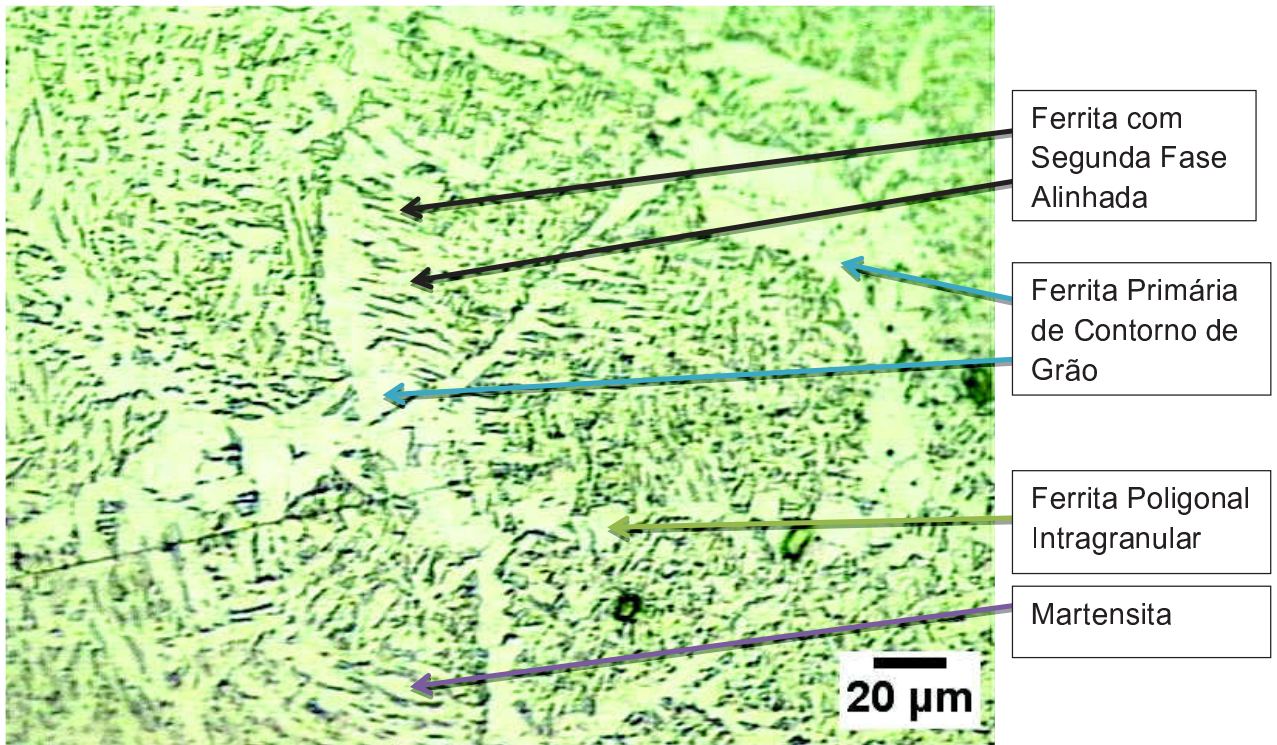


Figura 44 - Microestrutura do cordão de solda obtido para a soldagem com eletrodo de resina epóxi comercial RenLam M como aglomerante e sem adição de feldspato de potássio - região esquerda do cordão. μm

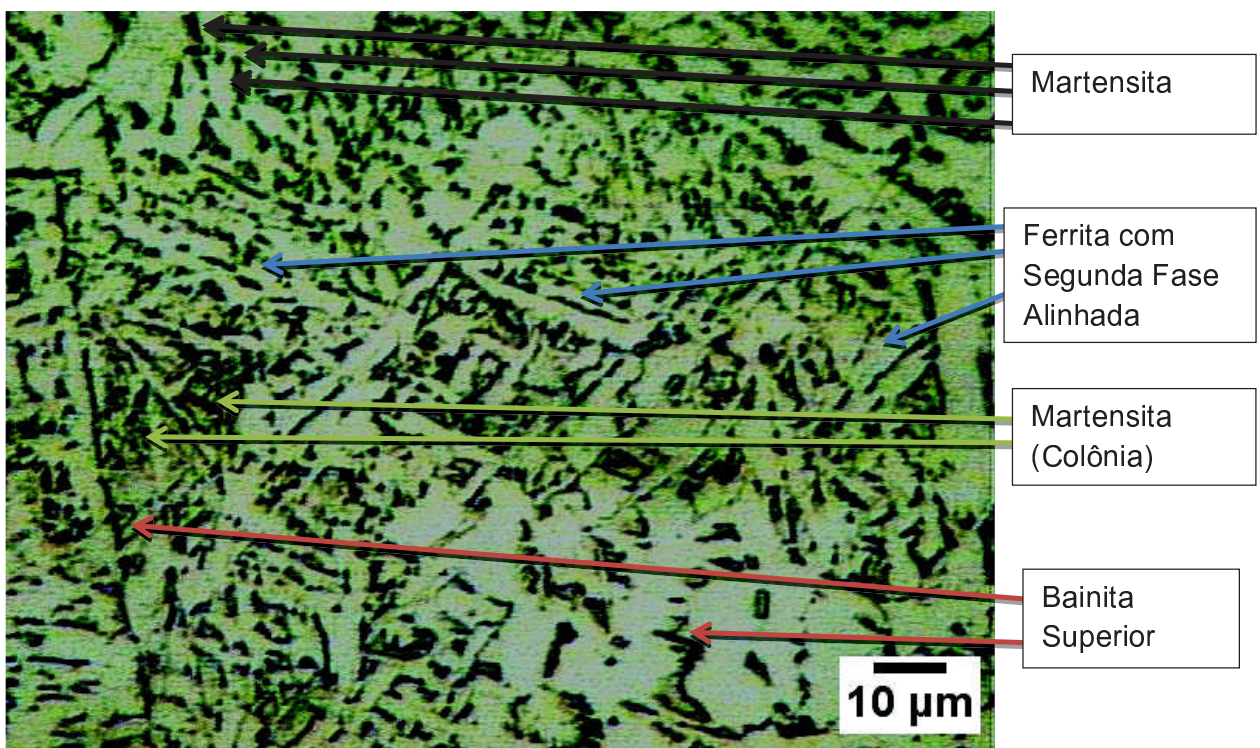


Figura 45 - Microestrutura do cordão de solda obtido para a soldagem com eletrodo de resina epóxi comercial RenLam M como aglomerante e sem adição de feldspato de potássio - região esquerda do cordão.

A análise da Figura 45 e da Figura 44 nos mostra uma estrutura um pouco mais diversificada do que a encontrada no centro do cordão de solda, com teor significativo de martensita. Na região esquerda do cordão, podemos observar que estão presentes as estruturas ferrita primária de contorno de grão, ferrita poligonal intragranular e ferrita com segunda alinhada, além de pequenos traços de bainita. Entretanto, não há qualquer evidência da formação de ferrita acicular que poderia incorrer em melhoria apreciável nas propriedades mecânicas da solda. Estão presentes estruturas de martensita que contribuem para o aumento da dureza e redução significativa na ductilidade. Com efeito, na seção 5.11 será mostrado que há uma redução na dureza em relação ao centro do cordão mas o valor ainda assim é relativamente alto.

Comparando-se as amostras soldadas com utilização do eletrodo revestido com resina epóxi comercial RenLam M podemos observar que há uma considerável redução no teor de ferrita pela não-utilização do estabilizante do arco feldspato de potássio, mostrada nas figuras 46(a) e 46(b), para as amostras com e sem a adição de feldspato de potássio, respectivamente. Com efeito, uma menor estabilidade do arco elétrico parece favorecer a formação de estruturas um pouco mais duras, como a bainita, a martensita (na forma de colônias) e a cementita, resultado que pode ser comprovado pelos ensaios de micro-dureza realizados (seção 5.11). Outra evidência deste resultado é o aumento no teor de carbono no metal de solda em relação ao metal base, conforme já mencionado.

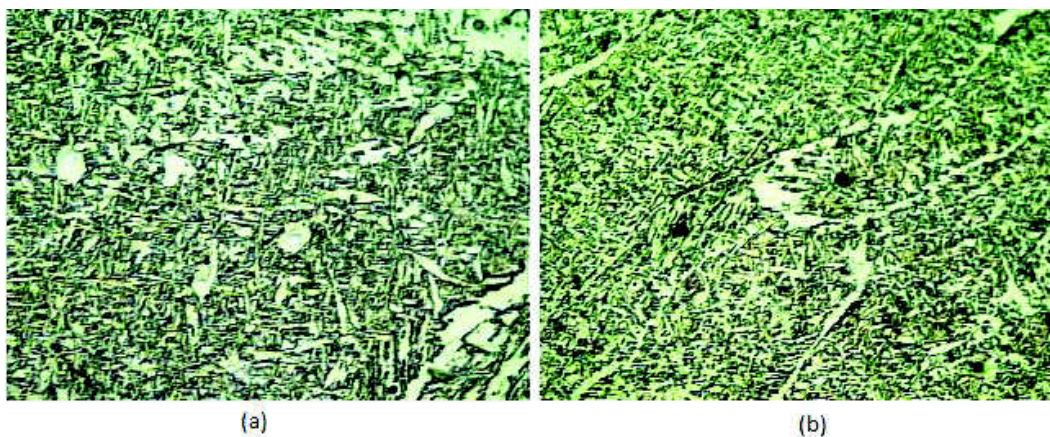


Figura 46 - Comparativo entre amostras soldadas com eletrodo revestido com resina epóxi RenLam M com e sem adição de feldspato de potássio (ampliação de 500 vezes – centro do cordão de solda).

A diferença entre as duas amostras de resina epóxi RenLam M pode ser explicada pela presença do feldspato de potássio (KAlSi_3O_8) ao revestimento, que é responsável pela remoção do nitrogênio acrescentado à zona fundida pelo endurecedor Ren HY-956. Com efeito, o alumínio presente na estrutura tem forte tendência a formar nitretos, e com isso evitar a formação de nitreto de ferro (Fe_4N) que seria responsável pela fragilização da estrutura (KOU, 2003). Ademais, uma das formas com que o nitrogênio afeta a microestrutura de zona fundida é reduzindo a formação de ferrita acicular, conforme mostrado no trabalho de LAU e colaboradores (1988) para o processo de soldagem a arco submerso.

- **Óleo de Soja Epoxidado – 6% de Feldspato de potássio**

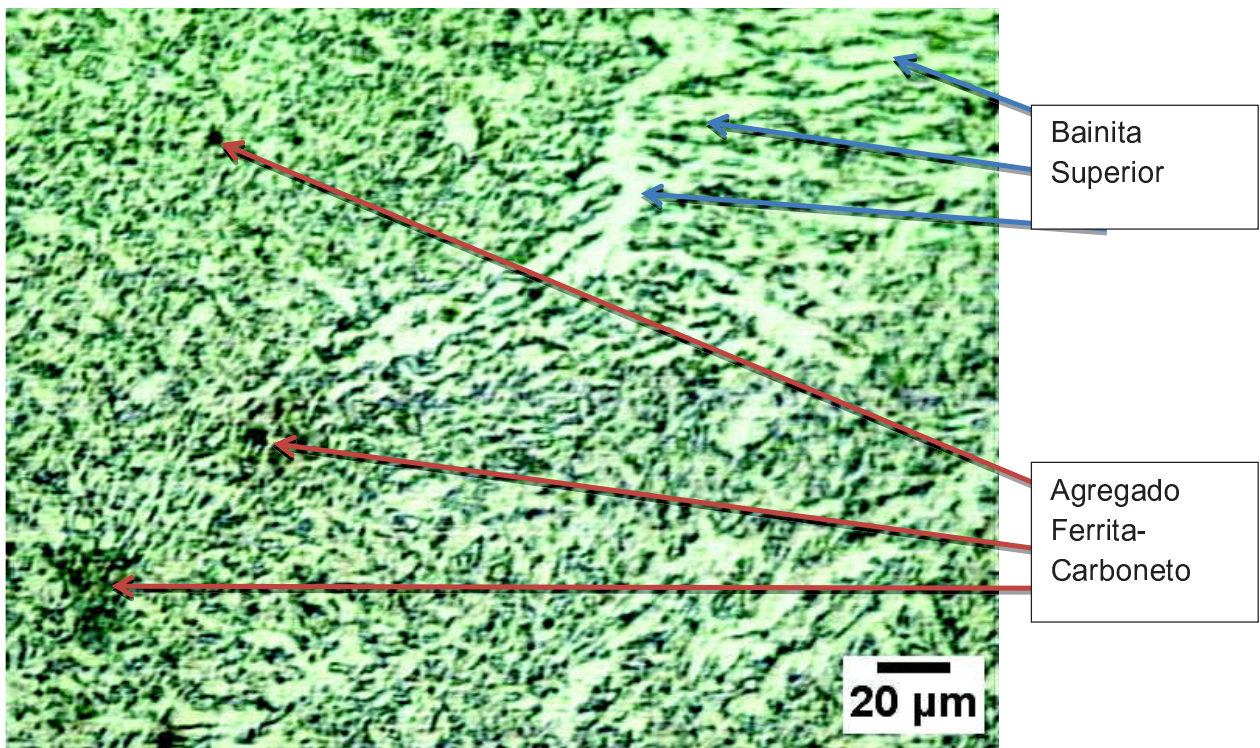


Figura 47 - Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e 6% de adição de feldspato de potássio – região central do cordão.

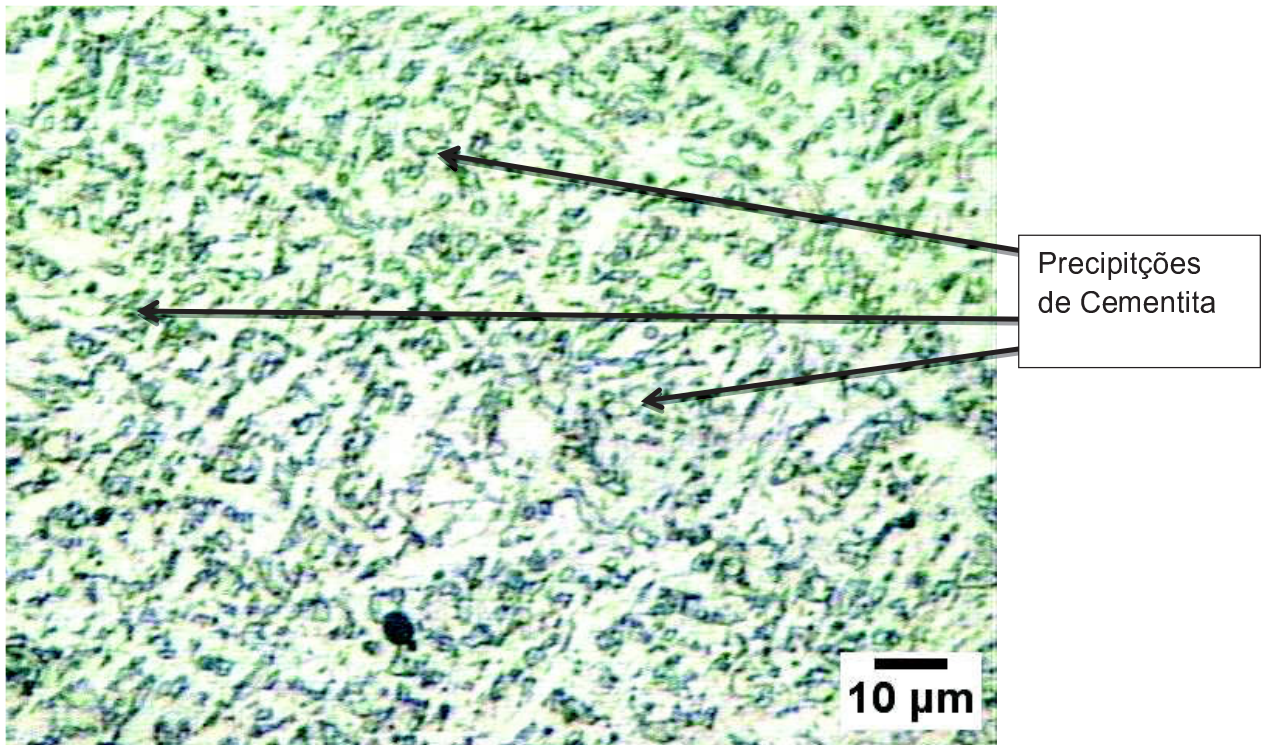


Figura 48 - Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e 6% de adição de feldspato de potássio – região central do cordão.

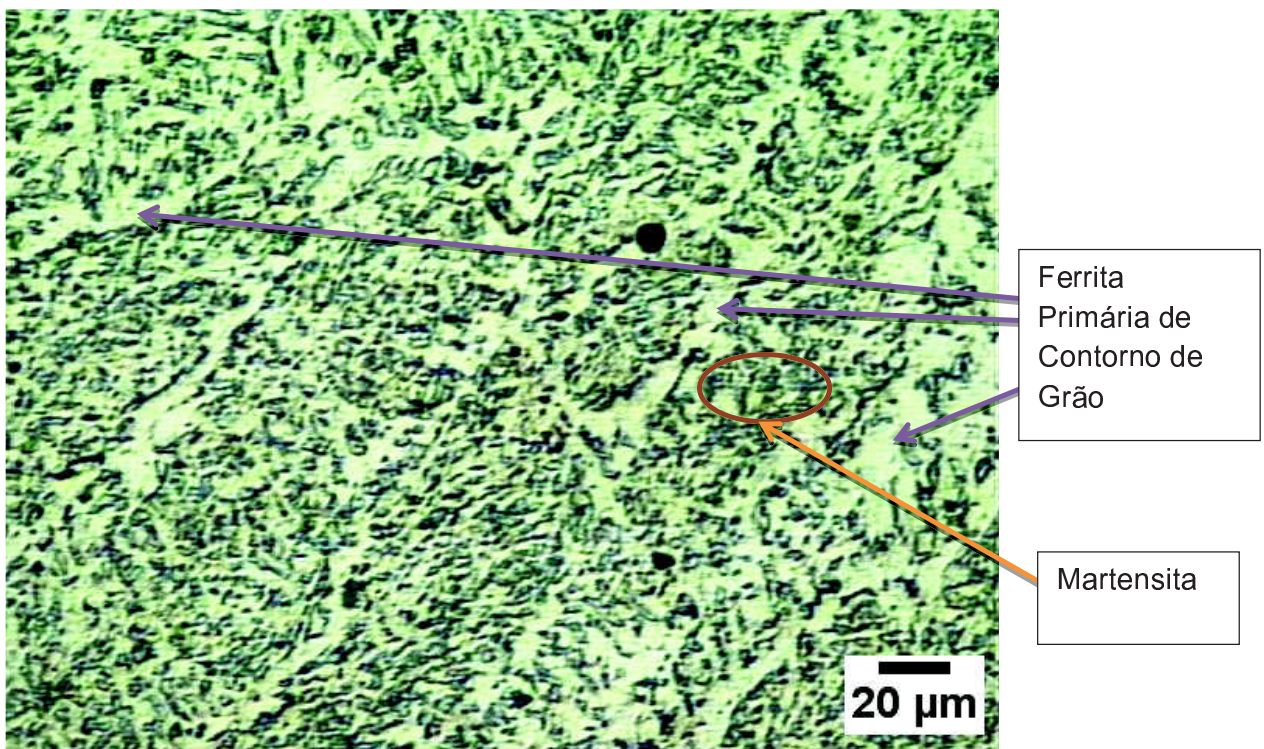


Figura 49 - Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e 6% de adição de feldspato de potássio – região direita do cordão.

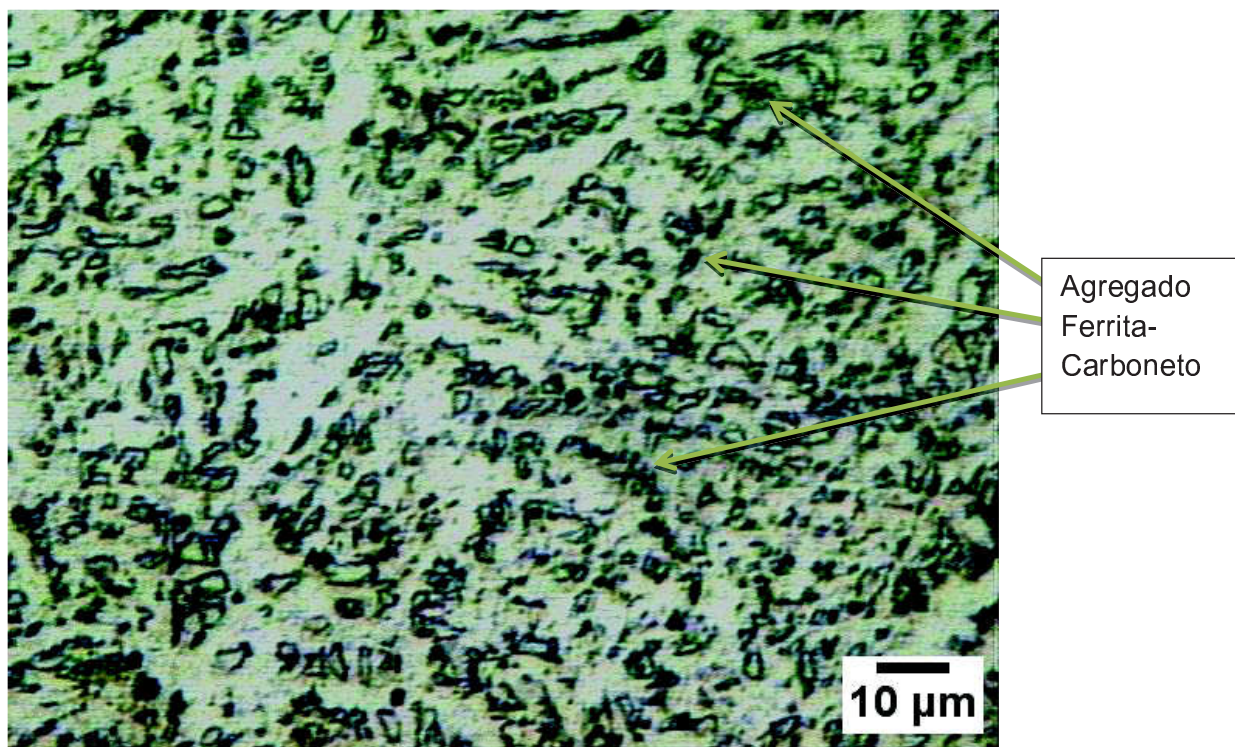


Figura 50 - Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e 6% de adição de feldspato de potássio – região direita do cordão.

A análise da microestrutura da solda com eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado (figuras 47 a 50) e com a adição de feldspato de potássio ao revestimento demonstra que a principal forma de ferrita presente é a ferrita primária de contorno de grão, além de uma pequena quantidade de ferrita com segunda fase não-alinhada, não havendo evidências de outras formas como ferrita com segunda fase alinhada, ferrita acicular e ferrita poligonal. Nas zonas mais escuras, podemos observar a presença de agregados ferrita-carboneto e também de algumas pequenas inclusões. É possível, ainda, que haja um pequeno teor de martensita com eventualmente alguma austenita retida na forma de micro-fases, o que contribui para o aumento da dureza na zona fundida. No caso da figura 49, a presença de grandes colônias com tamanho maior que os grãos de ferrita adjacentes é um forte indício da formação de martensita, de acordo com a classificação do IIW (IIW, 1988). Entretanto, neste caso, somente a microscopia óptica não é suficiente para classificar com precisão estas microfases e técnicas como microscopia eletrônica de varredura poderiam ser aplicadas para a confirmação das deduções da microscopia óptica.

- Óleo de Soja Epoxidado – Sem adição de Feldspato de potássio

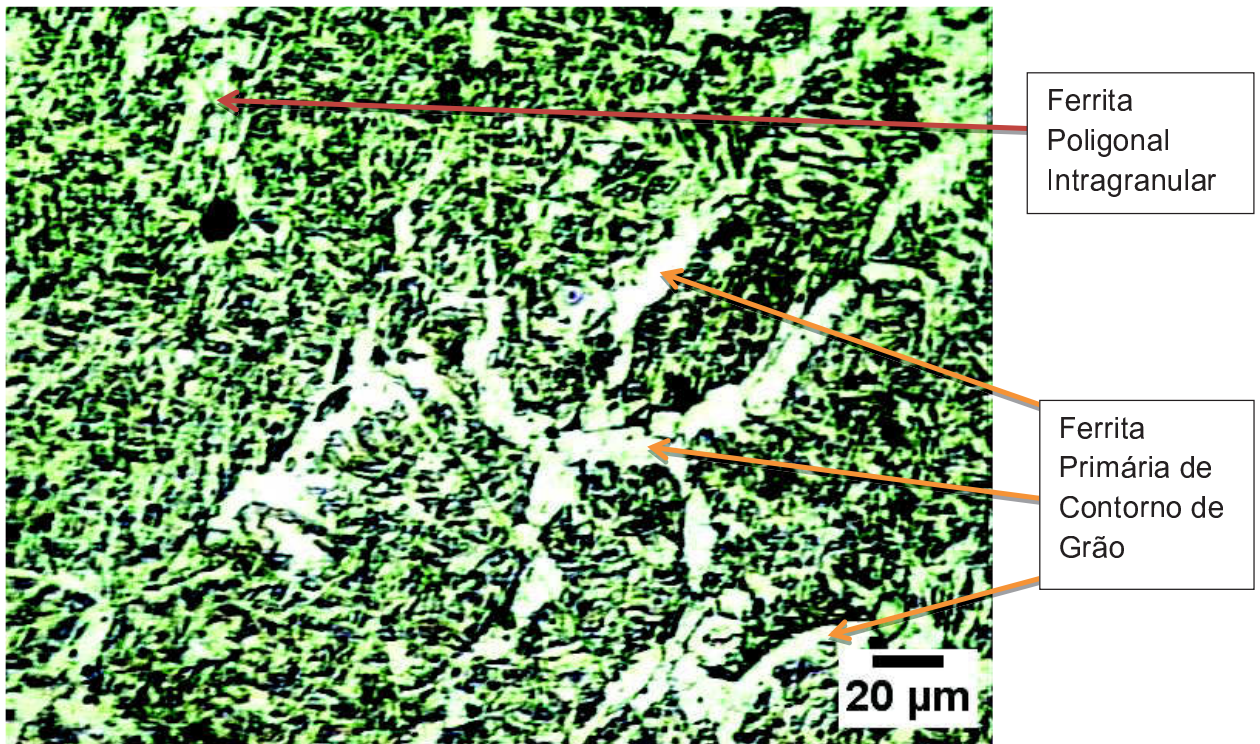


Figura 51 - Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e sem adição de feldspato de potássio – região central do cordão.

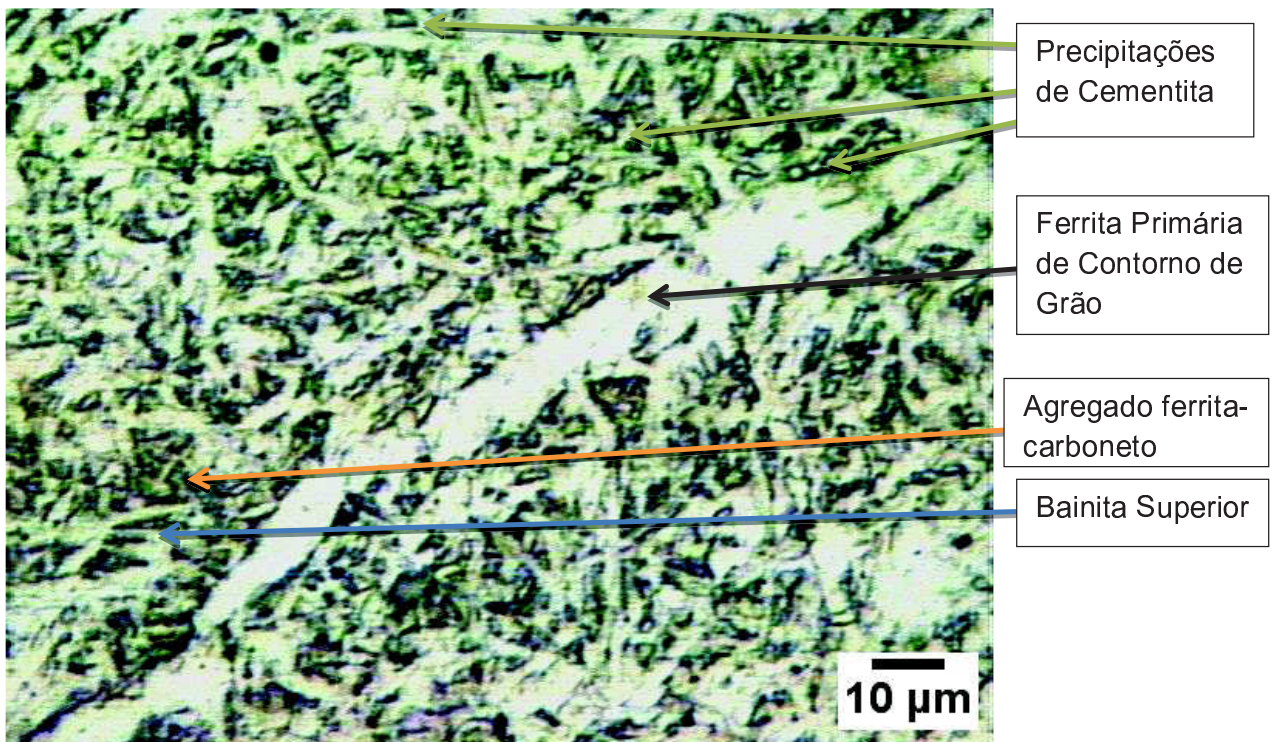


Figura 52 - Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e sem adição de feldspato de potássio – região central do cordão.

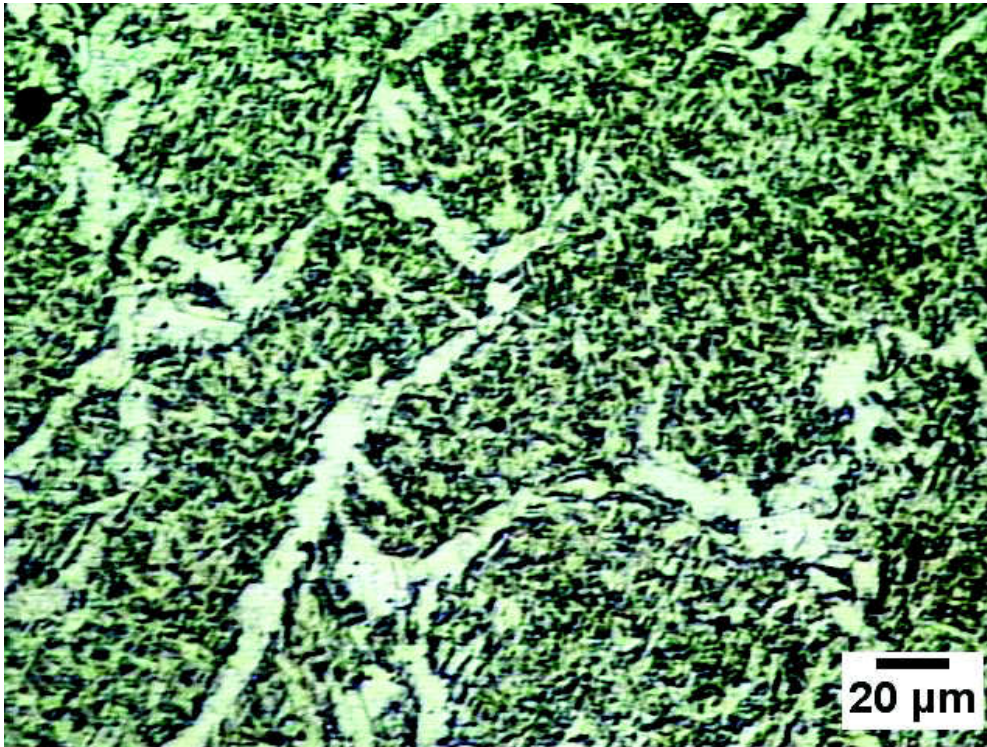


Figura 53 - Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e sem adição de feldspato de potássio – região direita do cordão.

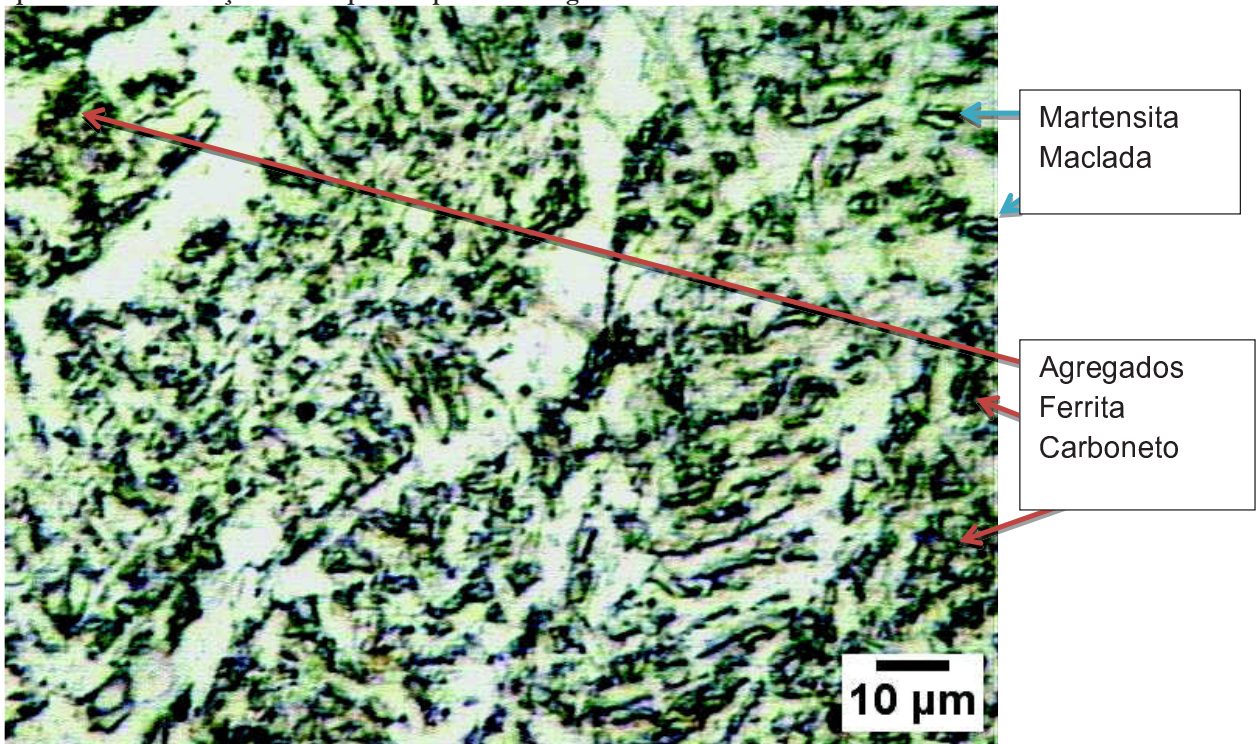


Figura 54 - Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e sem adição de feldspato de potássio – região direita do cordão.

As análises das micrografias correspondentes à zona fundida de solda preparado com eletrodo revestido aglomerado com óleo de soja epoxidado sem adição de feldspato de potássio (figuras 51 a 54) não demonstra mudança relevante em relação àquela amostra soldada com a adição de feldspato de potássio ao revestimento. Entretanto, para o caso da primeira houve uma formação de agregados ferrita-carboneto e uma pequena quantidade de martensita em ripas, ao passo que no caso da segunda houve uma grande precipitação de cementita próximo aos grãos de ferrita, o que ser atribuído em parte a um pequeno aumento no teor de carbono em relação à amostra sem adição de feldspato de potássio (13,81% versus 13,59% - dados estimados pela diluição).

- **Eletrodo Rutilico Comercial E6013**

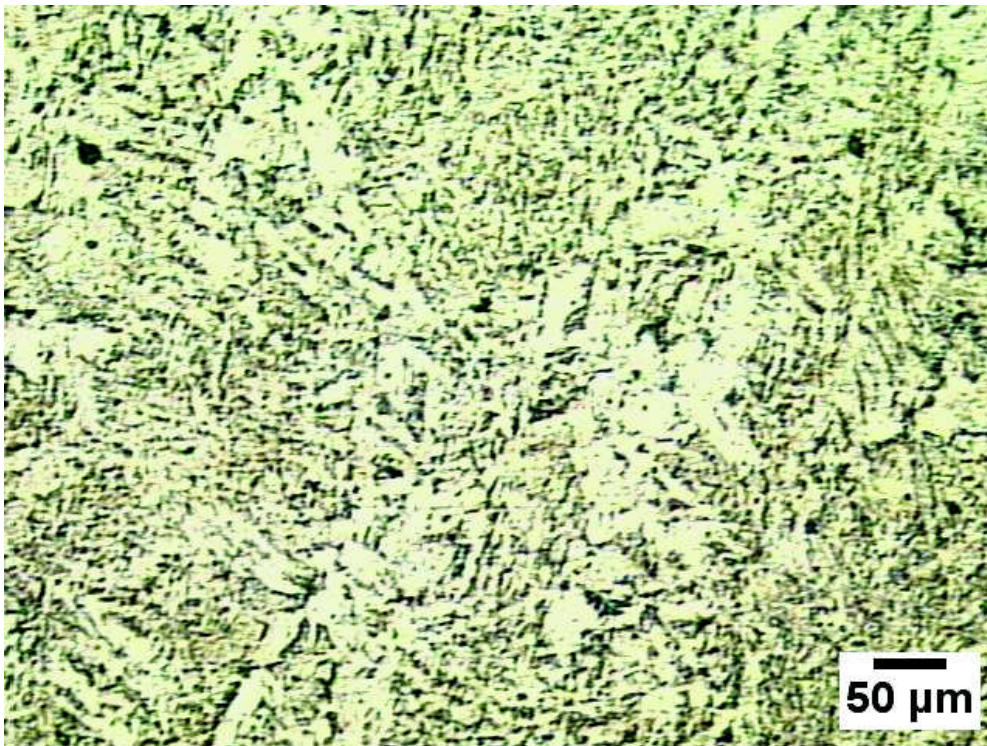


Figura 55 - Micrografia do cordão de solda preparado utilizando o eletrodo rutilico convencional E6013 - região central do cordão

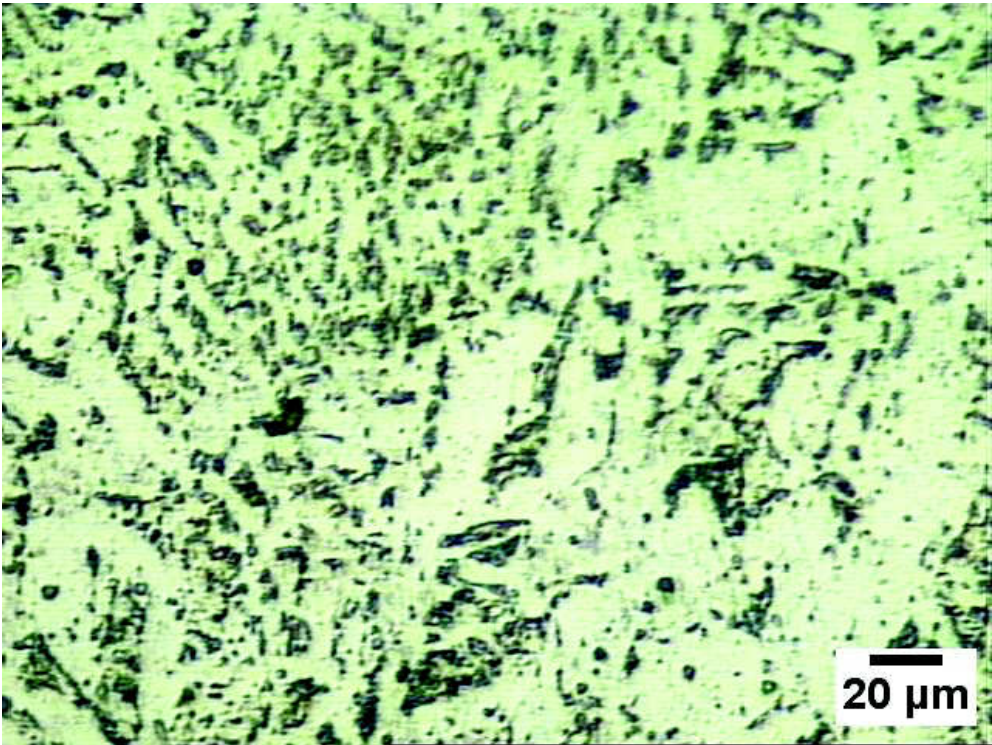


Figura 56 - Micrografia do cordão de solda preparado utilizando o eletrodo rutilico convencional E6013 – região central do cordão.

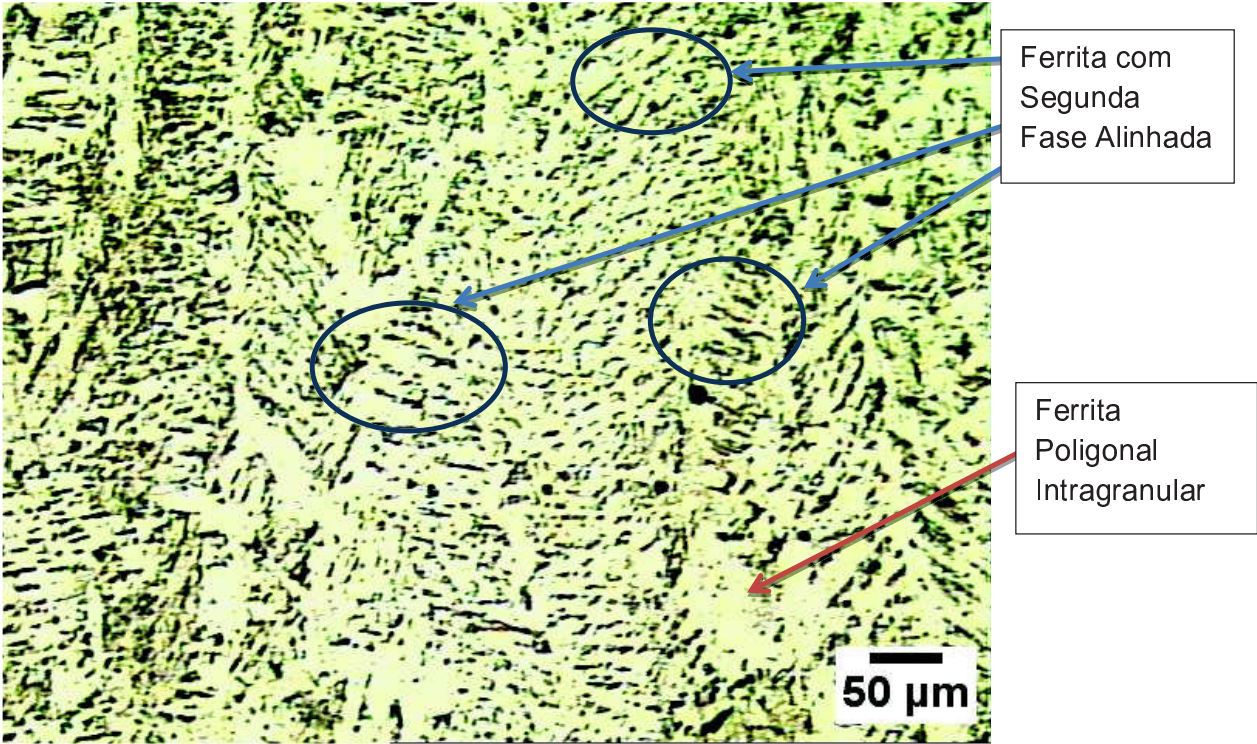


Figura 57 - Micrografia do cordão de solda preparado utilizando o eletrodo rutilico convencional E6013 - região direita do cordão.

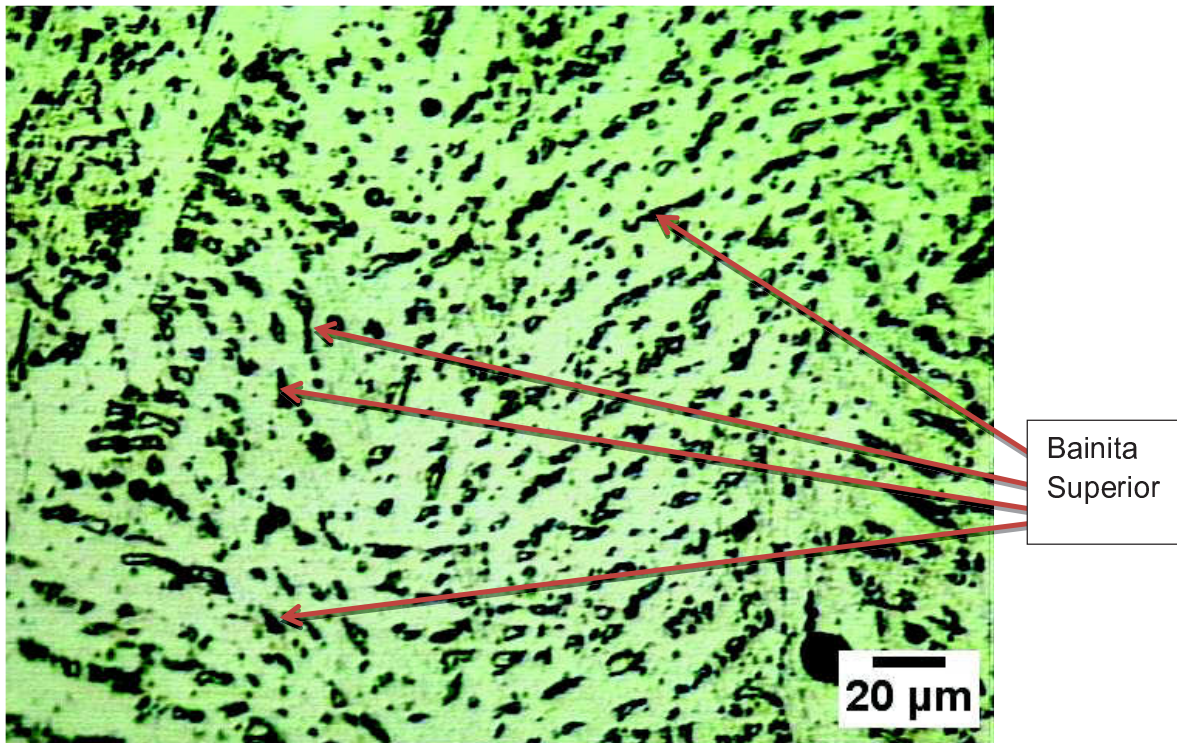


Figura 58 - Micrografia do cordão de solda preparado utilizando o eletrodo rutilico convencional E6013 - região direita do cordão.

A análise microestrutural do metal de solda produzido com a utilização do eletrodo revestido comercial E6013 mostra que há uma predominância de ferrita nas zonas claras e uma pequena quantidade de bainita superior em forma de lamelas nas zonas escuras. Nas zonas esféricas em escuro podemos notar algumas inclusões.

Uma análise da Figura 57 e da Figura 58 nos mostra que as formas predominantes no cordão de solda são a ferrita primária de contorno de grão, ferrita poligonal intragranular e ferrita com segunda fase alinhada, com esta última em maior quantidade. Está presente também em quantidade apreciável a bainita superior. Podemos notar, ainda, uma quantidade pequena e quase imperceptível de ferrita acicular.

Podemos observar, entretanto, que o teor de ferrita na microestrutura do metal de solda é bastante superior ao dos eletrodos revestidos com a utilização de resina epóxi, além de os grãos serem apreciavelmente maiores. Com efeito, a utilização de compostos orgânicos como aglomerantes pode levar a um aumento no teor de carbono na zona fundida da solda, e, com isso, há um

aumento no teor de microconstituintes como a perlita, a bainita e a martensita, com uma conseqüente diminuição no teor de ferrita, que comporta baixíssimos teores de carbono em sua estrutura (solubilidade máxima de 0,022% em volume), além de promover o refino da microestrutura. Estas inferências da análise por microscopia óptica serão avaliadas na seção 5.11.

5.11 ENSAIO DE DUREZA

Os resultados do ensaio de micro-dureza para os cinco pontos escolhidos no metal de base aço-carbono A36 são apresentados na Tabela 18. Para os pontos 4 e 5, mais próximos da zona termicamente afetada, foram utilizados os valores médios obtidos para todas as amostras, que foram bastante semelhantes. A Figura 17, que mostra os pontos escolhidos para medidas de micro-dureza, é repetida aqui por conveniência.

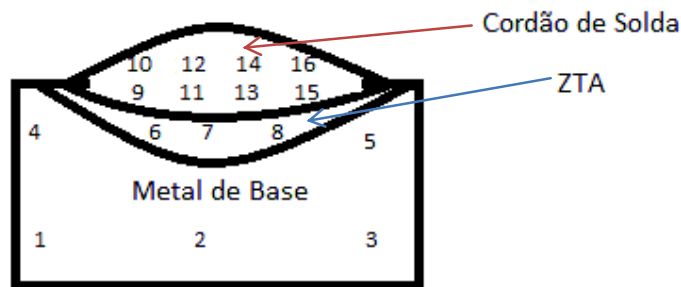


Figura 17 - Ilustração Esquemática para Medidas de Micro-Dureza.

Tabela 18 - Resultados de Micro-Dureza para o Metal Base Aço Carbono A36.

Ponto	1	2	3	4	5	Média	Desvio Padrão
Dureza (HV)	178,6	185,25	174,5	194,25	166,5	179,82	10,55

Na tabela 19 são apresentados os resultados de micro-dureza para os pontos escolhidos nas ZTA's e nos cordões de solda.

Tabela 19 - Resultados de Micro-Dureza para a Zona Termicamente Afetada e para o Cordão de Solda.

Ponto / Amostra	OSE-Sem Feldspato de potássio (HV)	OSE-Com 6% de Feldspato de potássio (HV)	RenLam M – sem feldspato de potássio (HV)	RenLam M – com 6% de feldspato de potássio (HV)	Eletrodo Convencional E6013 (HV)
Zona Termicamente Afetada					
6	227,0	231,0	236,0	234,2	198,4
7	226,5	249,4	231,2	230,2	213,2
8	198,33	217,2	237,6	209,8	205,8
Média	217,28	232,53	234,93	224,73	205,80
Desvio Padrão	16,41	16,15	3,33	13,09	7,40
Cordão de Solda					
9	326,0	287,75	311,0	206,33	200,33
10	293,33	303,5	345,0	212,0	227,0
11	269,25	294,0	305,5	193,0	229,0
12	276,25	270,0	364,75	221,33	238,33
13	282,67	284,33	346,33	197,67	226,0
14	304,0	276,0	368,67	197,67	232,67
15	274,67	315,75	333,25	229,25	250,0
16	281,67	292,33	311,75	236,0	234,67
Média	288,48	290,46	335,78	211,66	229,75
Desvio Padrão	18,76	14,63	24,59	15,87	14,16
Legenda: OSE - Óleo de Soja Epoxidado utilizando ácido acético; E6013: eletrodo rutilico comercial (ESAB).					

Os resultados demonstram que há uma elevação apreciável da dureza na região do cordão de solda quando se substitui silicato de potássio por resinas ou óleo de soja epoxidado, fato associado à microestrutura do cordão e à elevação no teor de carbono, com a diminuição do teor de ferrita favorecendo o aumento no teor de componentes como bainita e martensita maclada. Além disso, como houve refino considerável da microestrutura na zona fundida, a consequência foi o aumento na dureza.

Como exceção à regra encontrada está o eletrodo revestido preparado com a resina epóxi RenLam M e com a adição de 6% de feldspato de potássio ao revestimento, confirmando os resultados da análise metalográfica, em que foi possível observar que esta amostra possui o maior teor de ferrita acicular das cinco analisadas, o que contribui para uma elevada tenacidade e elevada ductilidade, com valor relativamente baixo de dureza. Conforme já mencionado, o alumínio presente no feldspato de potássio provavelmente formou nitretos de alumínio com o nitrogênio presente no endurecedor comercial HY-956 e este

fato levou a uma diminuição na formação de nitretos de ferro (Fe_4N) na zona fundida e também favoreceu a formação de ferrita acicular. Ademais, de acordo com MESSLER (2004) o nitrogênio incorporado ao metal de solda pode causar aumento na dureza porque se incorpora aos sítios intersticiais entre os átomos do solvente e do soluto e este fato também explica a diminuição na dureza para a amostra de eletrodo revestido com resina comercial e com adição de feldspato de potássio ao revestimento.

5.12 MEDIDA DE TEOR DE OXIGÊNIO DO METAL DE SOLDA

A Tabela 20 apresenta uma síntese dos resultados obtidos para a análise de teor de oxigênio no metal de solda.

Tabela 20 - Resultados da Análise do Teor de Oxigênio no Metal de Solda.

Amostra	Teor Médio de Oxigênio (% m/m)	Desvio Padrão	Número de Medições Válidas
OSE - Sem Feldspato de potássio	0,094075	0,014437538	4
OSE - Com 6% de Feldspato de potássio	0,078566667	0,005063925	3
RenLam M - Sem Feldspato de potássio	0,081725	0,01691082	4
RenLam M - Com 6% de Feldspato de potássio	0,082433333	0,009487009	4
Eletrodo Revestido Comercial E6013	0,136933333	0,025495947	3
Legenda: OSE – Óleo de Soja Epoxidado Preparado com Ácido Acético			

Após uma análise da Tabela 20 observamos que os teores de oxigênio no metal de solda foram bastante elevados, principalmente para o eletrodo rutílico comercial E6013. A utilização das resinas epóxi como aglomerantes levou a uma diminuição no teor de oxigênio no metal de solda a valores que estão dentro de uma faixa típica de 200 a 1100 ppm para a soldagem de aços doces, com baixo teor de carbono (WĘGRZYN, 2011), o que contribui para uma melhoria nas propriedades mecânicas deste metal. Conforme já discutido, entretanto, não se pode afirmar categoricamente e de uma forma geral se o oxigênio é benéfico ou prejudicial ao metal de solda (ROSSI, 1954): o oxigênio pode contribuir para uma melhoria nas propriedades mecânicas ao favorecer a

formação de ferrita acicular a partir de inclusões de óxidos (KOU, 2003). É provável que este efeito tenha contribuído para a melhoria nas propriedades para o caso da amostra soldada com o eletrodo revestido com resina epóxi RenLam com adição de feldspato de potássio, uma vez que o teor de ferrita acicular observado pela microscopia óptica foi relativamente elevado.

A adição de feldspato de potássio no caso da soldagem com eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado resultou em diminuição no teor de oxigênio dissolvido no metal de solda. Embora na metalografia e na dureza não se tenha notado uma modificação consistente nas propriedades do metal de solda, observamos que a adição de feldspato de potássio diminuiu o teor de oxigênio, contribuindo de alguma forma para a melhoria nas propriedades mecânicas.

Foi demonstrado na literatura (ITO e NAKANISHI, 1976) através de ensaio de Charpy para o processo de soldagem a arco submerso que teores de oxigênio abaixo de 200 ppm ou acima de 500 ppm são prejudiciais ao metal de solda. Neste caso, a modificação da composição química do fluxo é essencial para obter soldas de melhor qualidade e menor teor de oxigênio.

Uma possível interferência nesta análise é a formação de camadas de óxido de ferro pela corrosão atmosférica, que pode ter afetado significativamente o valor obtido para os corpos de prova soldados com eletrodo rutílico convencional E6013, principalmente. Idealmente, os testes devem ser realizadas imediatamente após a soldagem ou, alternativamente, as amostras poderiam ser mantidas em meio com acetona ou álcool etílico anidro para evitar a formação indesejável de óxidos na superfície do metal de solda.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foram produzidas resinas epóxi a base de uma diversidade de óleos vegetais com elevados teores de oxigênio oxirano. Também foram produzidas resinas a base de ésteres metílicos de óleo de canola e de óleo de soja, que resultaram em redução significativa na viscosidade das resinas termoplásticas, que podem ser utilizadas, por exemplo, na produção de lubrificantes.

Um novo método de epoxidação foi desenvolvido para aumentar o caráter sustentável da produção dos óleos vegetais epoxidados: utilização de ácido cítrico em substituição a ácido acético. Os valores obtidos de conversão relativa em oxigênio oxirano foram relativamente altos em comparação com alguns dados da literatura.

Seguiu-se com a produção de resinas termofixas com a utilização de anidrido maleico como endurecedor. Para comparação, foram produzidos compostos curados com a resina epóxi comercial RenLam M, tanto com seu agente de cura comercial quanto com o anidrido maleico: foram obtidas temperaturas de transição vítrea que permitem a aplicação em materiais compósitos. A exceção foi a resina termofixa preparada com ácido cítrico, em que a transição vítrea não foi detectada. Em contraste com a resina comercial RenLam M, as resinas a base de óleos vegetais apresentam baixa rigidez mas boa flexibilidade aparente. Após a realização dos ensaios de compressão, ficou comprovado que os óleos vegetais epoxidados suportam uma baixa carga até a ruptura, devido à sua flexibilidade. Dessa forma, a melhor alternativa para a obtenção de resinas termofixas com elevada rigidez e boa resistência ao impacto seria a preparação de blendas com elevado teor de resina epóxi comercial para a melhor aplicabilidade dos produtos ou mesmo a modificação química com a produção de compostos com cadeias maiores e cíclicas, que são algumas sugestões para trabalhos futuros. É possível, ainda, aplicar as resinas produzidas na produção de embalagens, em conformidade com uma nova tendência de eliminação de bisfenol A das embalagens na indústria de alimentos.

Após as caracterizações, a resina epóxi comercial RenLam M e o óleo de soja epoxidado foram utilizados como aglomerantes na produção de eletrodos revestidos para a soldagem manual, resultando em uma absorção um pouco menor de umidade em relação aos eletrodos convencionais. Entretanto, esta substituição resultou em uma microestrutura com grãos menores e significativamente mais dura, devido a formação de microconstituintes como a martensita e, portanto, deste ponto de vista a utilização como aglomerantes das resinas epóxi em soldagem não é a melhor aplicação.

Entretanto, na utilização da resina epóxi comercial como aglomerante e com a adição de feldspato de potássio para a estabilização do arco elétrico foi produzida uma microestrutura com baixa dureza e formação apreciável de ferrita acicular, o que promove uma microestrutura com elevada tenacidade. Os resultados demonstram que eletrodos revestidos com esta composição seriam viáveis para a produção de soldas com boas propriedades mecânicas. Para tornar o processo mais atrativo seria importante realizar uma modificação química para esta resina epóxi RenLam M de modo que a superfície se tornasse hidrofóbica, requisito essencial para a produção de eletrodos impermeáveis.

7. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Dando continuidade às linhas de pesquisa utilizando óleos de soja epoxidados nas áreas de materiais e de soldagem, seguem-se algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Produção de materiais compósitos utilizando os óleos epoxidados em substituição às resinas epóxi comerciais, derivadas de petróleo;
- Realização de ensaios de tração e de flexão para os materiais;
- Determinação das melhores condições de cura dos óleos epoxidados utilizando DSC;
- Reticulação de cura de resinas com agentes mais ecologicamente corretos, como o aminoácido triptofano;
- Modificação da composição do revestimento dos eletrodos revestidos com o intuito de reduzir o teor de oxigênio no arco elétrico para a melhoria das condições de soldagem;
- Mecanização da soldagem com eletrodos revestidos para obtenção de resultados com maior reprodutibilidade;
- Modificação química das resinas epóxi para tornar a superfície mais hidrofóbica e eliminar a necessidade de secagem prévia dos eletrodos ao realizar a soldagem;
- Determinação do teor de carbono no metal de solda por análise química;
- Determinação do teor de hidrogênio difusível no metal de solda;

- Aplicação da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a determinação mais precisa das fases constituintes do metal de solda;
- Medida de resistência ao impacto dos cordões de solda por ensaio de Charpy;
- Aplicação dos eletrodos revestidos desenvolvidos em soldagem subaquática molhada.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHVARIU, A., ERHAN, S.Z. Epoxidized Soybean Oil as a Potential Source of High-Temperature Lubricants. *Industrial Crops and Products* vol. 15 p.247-254. 2002.

ADHVARIU, A., LIU, Z., ERHAN, S.Z. Synthesis of Novel Alkoxylated Triacylglycerols and their Lubricant Base Oil Properties. *Industrial Crops and Products* vol. 21 p.113-119. 2005.

AOCS Official Method Cd 9-57: Oxirane Oxygen. American Oil Chemists' Society - Sampling and Analysis of Commercial Fats and Oils. 2009.

ASM Handbook vol.6: Welding, Brazing, and Soldering. ASM International, 1993.

ASTM A36 / A36M-97a. Standard Specification for Carbon Structural Steel. ASTM International, West Conshohocken, PA. 1998.

ASTM D1652-11. Standard Test Method for Epoxide Content of Epoxy Resins. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM D2074-07. Standard Test Methods for Primary, Secondary, and Tertiary Amine Values of Fatty Amines by Alternative Indicator Method. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM D5554-95. Standard Test Method for Determination of the Iodine Value of Fats and Oils. ASTM International, West Conshohocken, PA. 2011.

ASTM D695-10. Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

ASTM E1356-08. Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by Differential Scanning Calorimetry. ASTM International, West Conshohocken, PA. 2014.

AWS Welding Handbook vol.1: Welding Technology. 8^a ed. Miami. American Welding Society, 1987.

BARBOSA, L.C.A. Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos. 1ª ed. Viçosa-MG. Editora UFV, 2007.

BHADESHIA, H.K.D.H. A reação bainítica em aços. Tradução C.N. Elias, 2000. Disponível em <<http://www.msm.cam.ac.uk/ohase-transf/port/bainitepa.html>>.

BILLMEYER JR, F.W. Textbook of Polymer Science. 3ª ed. New York. John Wiley and Sons, 1984.

BOYACÁ, L.A., BELTRÁN, A.A. Producción de Epóxido de Soya con Ácido Peracético generado in situ mediante Catálisis Homogénea. Ingeniería e Investigación v.30, p.136-140, 2010.

BOYLE, M.A., MARTIN, C.J., NEUNER, J.D. Composite Handbook – Epoxy Resins. ASM International, 2001.

CALLISTER JR, W.D. Materials Science and Engineering: An Introduction. 4ª ed. New York. John Wiley & Sons, 1997.

CAMPANELLA, A., FONTANINI, C., BALTANAS, M.A. High Yield Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters with Performic Acid Generated in Situ. The Chemical Engineering Journal vol.144 (3) p.466-475. 2008.

CAMPANELLA, A., RUSTOY, E., BALDESSARI, A., BALTANÁS, M.A. Bioresource Technology vol. 101 p.245-254. 2010.

COLPAERT, H. Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns. 4ª ed. São Paulo. Edgard Blücher, 2008.

CONJUNTURA DE SOJA 2013. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/camaras_setoriais/Soja/20RO/Apresentacao_Conjuntura_soja.pdf>. Acesso em 16 mar 2015.

COONEY, T. Epoxidised Resins from Natural Renewable Resources. 2009. 90f. Dissertação (Bachelor in Engineering - Mechanical). University of Southern Queensland.

DINDA, S., PATWARDHAN, A.V., GOUD, V.V., PRADHAN, N.C. Epoxidation of Cottonseed Oil by Aqueous Hydrogen Peroxide Catalysed by Liquid Inorganic Acids. *Bioresource Technology* vol. 99 p.3737-3744. 2008.

ESPAÑA, J.M., SÁNCHEZ-NACHER, L., BORONAT, T., FOMBUENA, V., BALART, R. Properties of Biobased Epoxy Resins from Epoxidized Soybean Oil (ESBO) Cured with Maleic Anhydride (MA). *Journal of American Chemical Society* vol.89 p.2067-2075. 2012.

ESPINOSA PÉREZ, J.D., HAAGENSON, D.M., PRYOR, S.W., ULVEN, C.A., WIESENBORN, D.P. Production and Characterization of Epoxidized Canola Oil. *Transactions of the ASABE*. vol.52(4) p.1289-1297. 2009.

EVANS, G.M. The Effect of Carbon on the Microstructure and Properties of C-Mn All Weld Deposits. *Welding Research Supplement, AWS*. p.313-320. 1983.

GOUD, V.V., PATWARDHAN, A.V., DINDA, S., PRADHAN, N.C. Epoxidation of Karanja (*Pongamia Glabra*) oil catalysed by acidic ion exchange resin. *European Journal of Lipid Science and Technology* vol. 109 p.575-584. 2007.

GOUD, V.V., PATWARDHAN, A.V., PRADHAN, N.C. Studies on the Epoxidation of Mahua Oil (*Madhumica Indica*) by Hydrogen Peroxide. *Bioresource Technology* vol.97 p.1365-1371. 2006.

HUNGERFORD, Z., BEARE, K.D., YUEN, A.K.L., MASTERS, A.F., MASCHMEYER, T. Controlling viscosity in methyl oleate derivatives through functional group design. *New Journal of Chemistry* vol.38 p.5777-5785. 2014.

IIW 1988: Guidelines for the Classification of Ferrite Steel Weld Metal Microstructure Constituents using Light Microscopy. International Institute of Welding, IIW Doc. IX-1533-88. 1988.

ITO, Y., NAKANISHI, M. Study on Charpy Impact Properties of the Weld Metal with Submerged Arc Welding. *The Sumitomo Search* p.15-42. 1976.

JIN, F.L., PARK, S.J. Thermomechanical Behavior of Epoxy Resins Modified with Epoxidized Vegetable Oils. *Polymer International* vol.57 p.577-583. 2008.

KIM, J.R., SHARMA, S. The Development and Comparison of Bio-Thermoset Plastics from Epoxidized Plant Oils. *Industrial Crops and Products* vol. 36 p.485-499. 2012.

KOU, S. *Welding Metallurgy*. 2^a ed. Hoboken, New Jersey. John Wiley & Sons, 1993.

LANCASTER, J.F. *Metallurgy of Welding*. 5^a ed. London. Chapman & Hall, 1993.

LAU, T.W., SADOWSKI, M.M., NORTH, T.H., WEATHERLY, G.C. Effect of Nitrogen on Properties of Submerged Arc Weld Metal. *Materials Science and Technology* vol. 4 p.52-61. 1988.

LEE, H., NEVILLE, K. *Handbook of Epoxy Resins*. 1^a ed. New York. McGraw-Hill, 1982.

LEE, J.B., GWON, H.R., LEE, S.H., CHO, M. Wetting Transition Characteristics on Microstructured Hydrophobic Surfaces. *Material Transactions* vol. 51 n.9 p.1709-1711. 2010.

LIDE, D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 1^a ed New York. CRC Press, 2002.

LYNCH, T.R. *Process Chemistry of Lubricant Base Stocks*. Boca Raton, Florida. CRC Press, 2007. 369 p.

MALLICK, P.K. *Composites Engineering Handbook*. 1^a ed. New York. Marcel Dekker, 1997.

MARQUES, P.V., MODENESI, P.J., BRACARENSE, A.Q. "Soldagem: Fundamentos e Tecnologia". Editora UFMG, 2008.

MEJÍA, A.F., DÍAZ, A., PULLELA, S., CHANG, Y-W, SIMONETTY, M., CARPENTER, C., BATTEAS, J.D., MANNAN, M.S., CLEARFIELD, A., CHENG, Z. Pickering Emulsions Stabilized by Amphiphilic Nano-Sheets. *The Royal Society of Chemistry*, 2012. Disponível em <<http://www.rsc.org/suppdata/sm/c2/c2sm25846c/c2sm25846c.pdf>>.

MESSLER, Robert W. Principles of Welding: Processes, Physics, Chemistry, and Metallurgy. New York. Wiley-VCH, 2004.

MEYER, P.P., TECHAPHATTANA, N., MANUNDAWEE, S., SANGKEAW, S., JUNLAKAN, W., TONGURAI, C. Epoxidation of Soybean Oil and Jatropha Oil. *Thammasat International Journal of Science and Technology* vol.13. Nov, 2008.

MODENESI, P.J. Soldabilidade dos Aços Transformáveis. Universidade Federal de Minas Gerais. 2012.

MODENESI, P.J., MARQUES, P.V., SANTOS, D.P. Introdução à Metalurgia da Soldagem. Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

MUNGROO, R., PRADHAN, N.C., GOUD, V.V., DALAI, A.K. Epoxidation of Canola Oil with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin. *Journal of the American Chemists' Society* vol.85 p.887-896. 2008.

MUSHTAQ, M., TAN, I.B., DEVI, C., MAJIDAIE, S., NADEEM, M., LEE, S. Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters Derived from Jatropha Oil. National Postgraduate Conference (NPC – Kuala Lumpur), IEEE. 978-1-4577-1882-3. 2011.

OLIVEIRA COSTA, A.P. Estudo do Comportamento Cinético e Mecânico-Dinâmico de Resinas Epóxi a Base de Óleo de Soja Epoxidado. 2001, 107f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

PAN, X., SENGUPTA, P., WEBSTER, D.C. High-biobased Content Epoxy-Anhydride Thermosets from Epoxidized Sucrose Esters of Fatty Acids. *Biomacromolecules* vol. 12 p.2416-2428. 2011.

ROSSI, B.E. Welding Engineering. 1ª ed. New York. McGraw-Hill, 1954.

RUČIGAJ, A., ALIČ, B., KRAJNC, M., ŠEBENIK, U. Investigation of Cure Kinetics in a System with Reactant Evaporation: Epoxidized Soybean Oil and Maleic Anhydride Case Study. *European Polymer Journal* vol.52 p.105-116. 2014.

SALEH, N.J., RAZAK, A.A.A., TOOMA, M.A., AZIZ, M.E. A Study Mechanical Properties of Epoxy Resin Cured at Constant Curing Time and Temperature with Different Hardeners. *Journal of Engineering and Technology* vol. 29 (No.9) p.1804-1818. 2011.

SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS, R.M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of Brazilian Chemical Society* vol.9(1) p.199-210. 1998.

SHABEER, A., GARG, A., SUNDARARAMAN, S., CHANDRASHEKHARA, K., FLANIGAN, V., KAPILA, S. Dynamic Mechanical Characterization of a Soy Based Epoxy Resin System. *Journal of Applied Polymer Science* vol.98 p.1772-1780. 2005.

SINGH, A., HE, B., THOMPSON, J., VAN GERPEN, J. Process Optimization of Biodiesel Production Using Alkaline Catalysts. *Applied Engineering in Agriculture* vol.22(4) p.597-600. 2006.

SWERN, D. "Organic Peroxides". Vol. 1. New York, USA. John Wiley & Sons, 1970.

THEWLIS, G. Classification and Quantification of Microstructures in Steels. *Materials Science and Technology* vol.20 p.143-160. 2004.

THREE BOND TECHNICAL NEWS: Curing Agents for Epoxy Resins. Three Bond Holdings Co, 1990. Disponível em <<https://www.threebond.co.jp/en/technical/technicalnews/pdf/tech32.pdf>>. Acesso em 01 mar 2015.

TRIPATHI, D. Practical Guide to Polypropylene. 1ª ed. London. RAPRA, 2002.

VAN VLACK, L.H. Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais. 4ª ed. Rio de Janeiro. Elsevier, 1984.

VAZ, C.T. Influência do Polímero Utilizado como Aglomerante em Eletrodos Revestidos Básicos sobre a Formação de Ferrita Acicular no Metal de Solda. 2014, 124f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

VAZ, C.T., BRACARENSE, A.Q., FELIZARDO, I., PESSOA, E.C.P. Impermeable Low Hydrogen Coated Electrodes: Weld Metal, Slag, and Fumes Evaluation. *Journal of Materials Research and Technology*. vol. 1 p. 64-70. 2012.

WANG, C., ZUO, Y. Improvement of Surface and Moisture Resistance of Epoxy Resins with Fluorinated Glycidyl Ether. *Journal of Applied Polymer Science* vol.114 p.2528-2532. 2009.

WANG, R., SCHUMAN, T.P. Vegetable Oil-Derived Epoxy Monomers and Polymer Blends: A Comparative Study with Review. *eXPRESS Polymer Letters* vol.7, No 3. p.272-292. 2013.

WĘGRZYN, T. Proposal of Welding Methods in Terms of Amount of Oxygen. *Archives of Materials Science and Engineering* vol. 47 p. 57-61. 2011.

WEMAN, K. *WELDING PROCESS HANDBOOK*. 1^a ed. Boca Raton, Flórida, EUA. Woodhead Publishing Limited, 2003.

YANG, J.R., BHADESHIA, H.K.D.H. Acicular Ferrite Transformation in alloy-steel weld metals. *Journal of Materials Science* vol. 26 p.839-845. 1991.

9. ANEXOS

- Gráficos de DSC para medida de temperatura de transição vítrea.

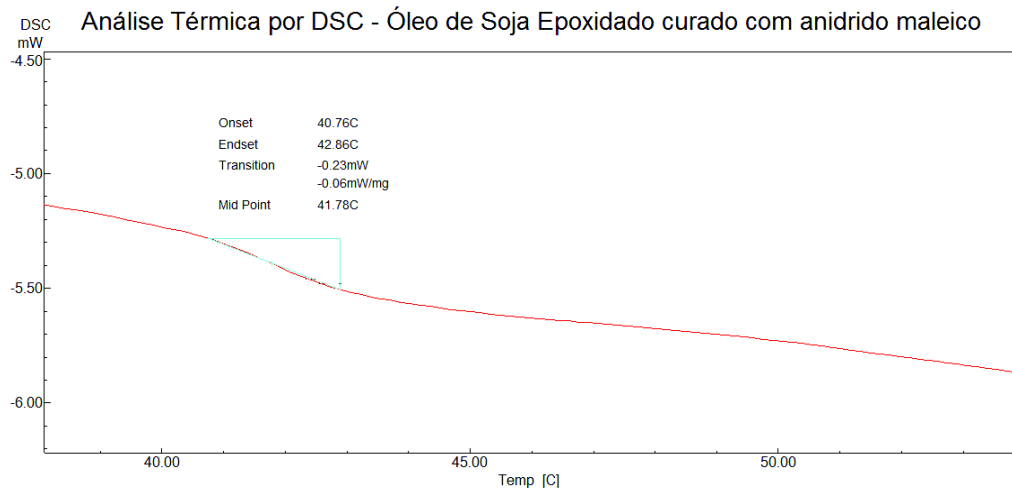


Figura 9.1: Gráfico de DSC para a Determinação da Temperatura de Transição Vítrea para o óleo de soja epoxidado (ácido acético) curado com anidrido maleico.

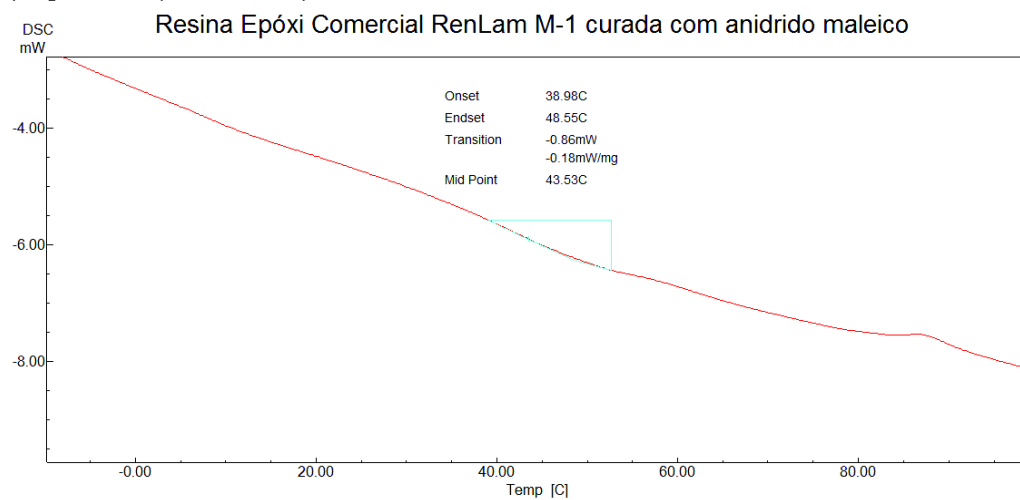


Figura 9.2: Gráfico de DSC para a Determinação da Temperatura de Transição Vítrea para a resina epóxi RenLam M curada com anidrido maleico.

Análise Térmica por DSC - Resina Epóxi Comercial Comercial RenLam M-1 e endurecedor HY-956

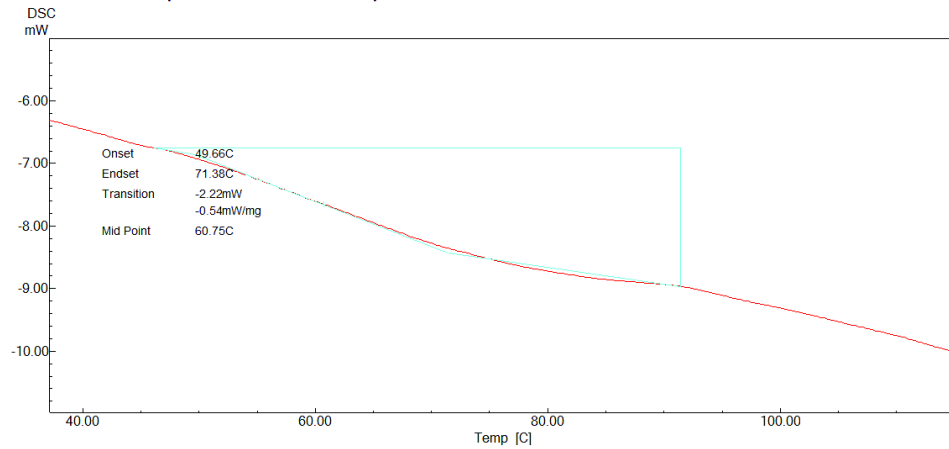


Figura 9.3: Gráfico de DSC para a Determinação da Temperatura de Transição Vítea para a resina epóxi RenLam M curada com endurecedor Ren HY-956.

- Micrografias suplementares

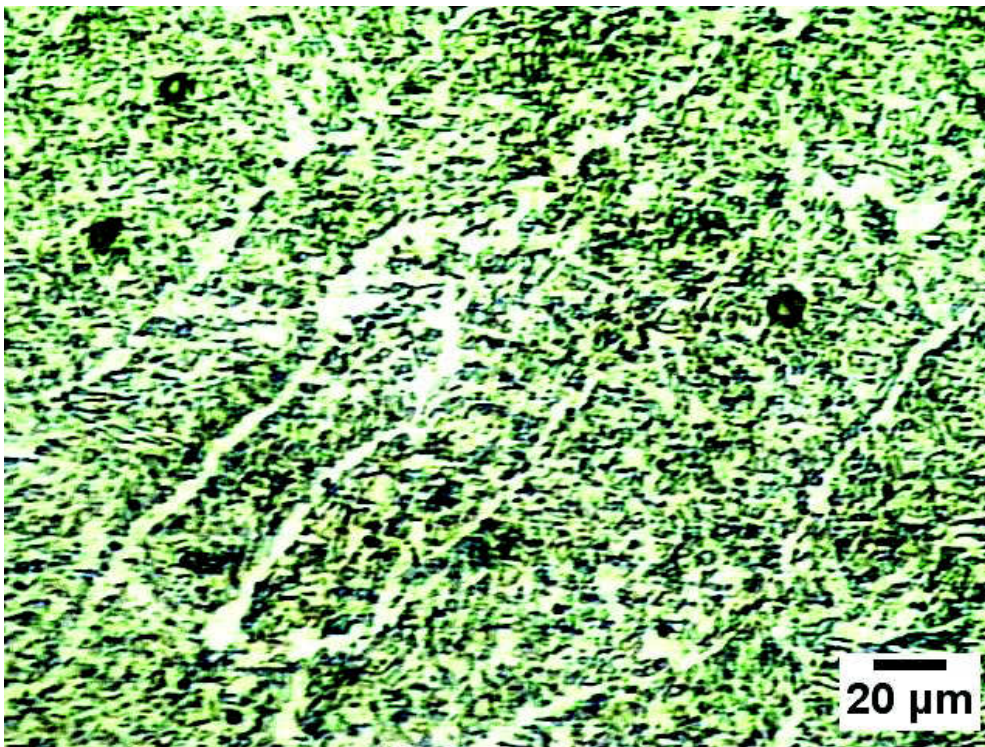


Figura 9.4 – Microestrutura do cordão de solda obtido para a soldagem com eletrodo de resina epóxi comercial RenLam M como aglomerante e sem adição de feldspato de potássio - região direita do cordão.

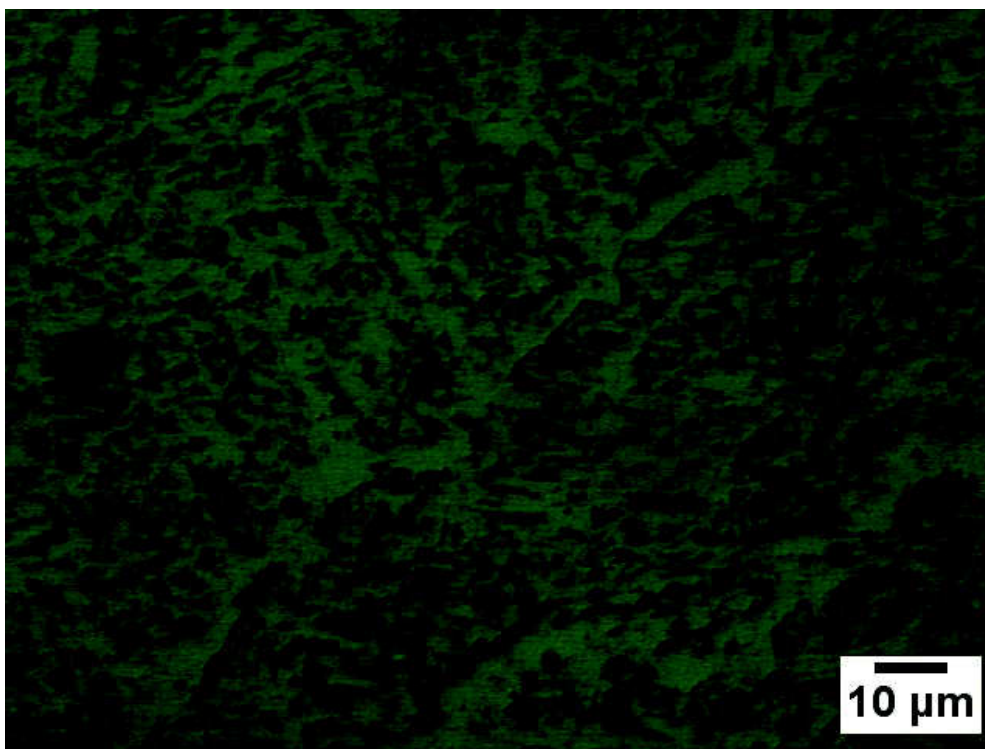


Figura 9.5 – Microestrutura do cordão de solda obtido para a soldagem com eletrodo de resina epóxi comercial RenLam M como aglomerante e sem adição de feldspato de potássio - região direita do cordão.

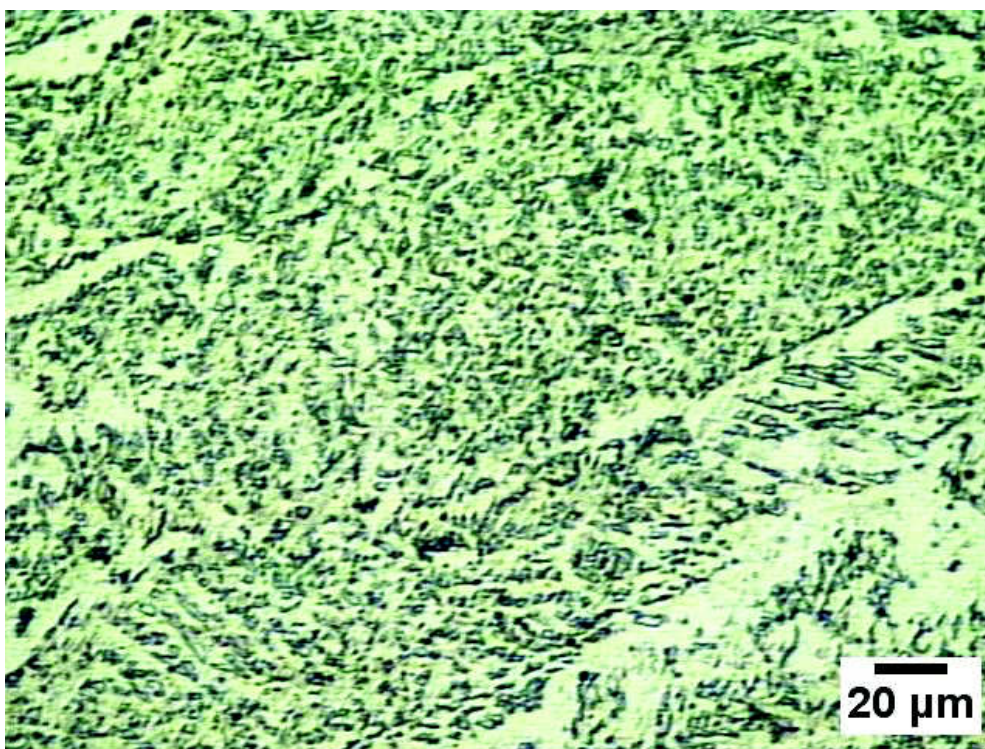


Figura 9.6 – Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e 6% de adição de feldspato de potássio – região esquerda do cordão.

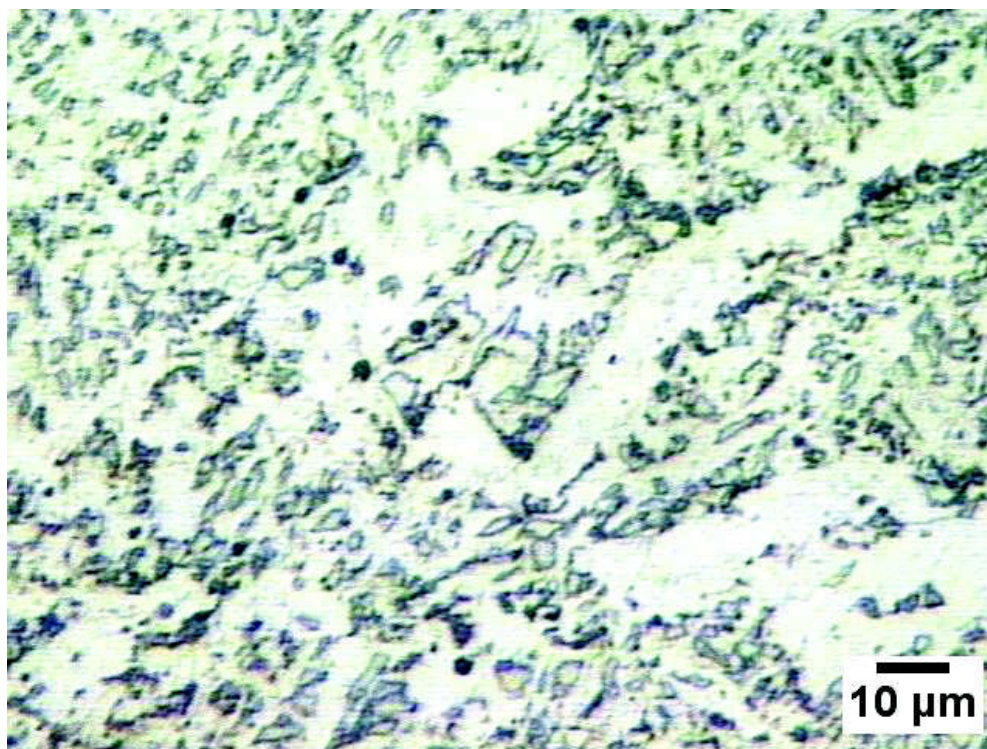


Figura 9.7 – Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e 6% de adição de feldspato de potássio – região esquerda do cordão.

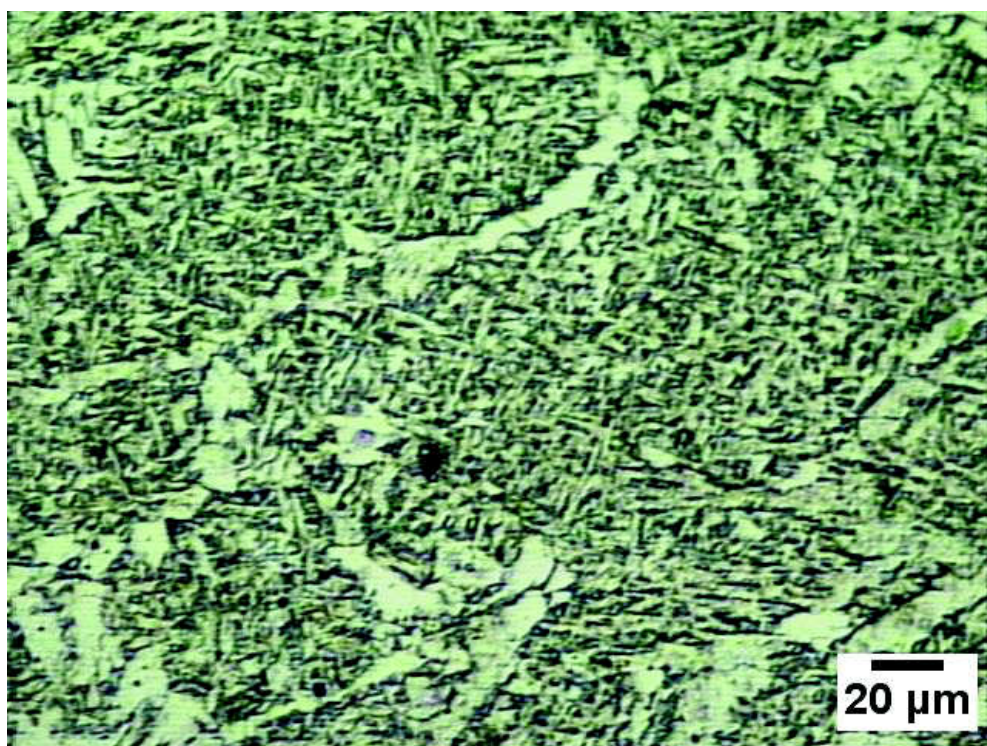


Figura 9.8 – Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e sem adição de feldspato de potássio – região esquerda do cordão.

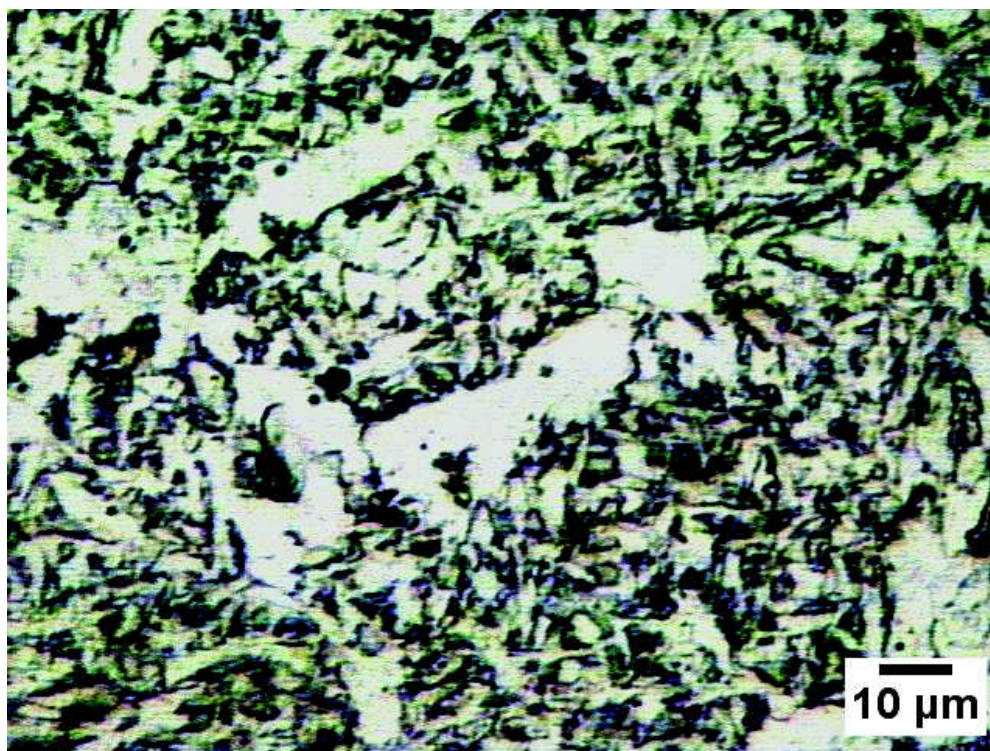


Figura 9.9 – Microestrutura do cordão de solda preparado com o eletrodo revestido com óleo de soja epoxidado e sem adição de feldspato de potássio – região esquerda do cordão.

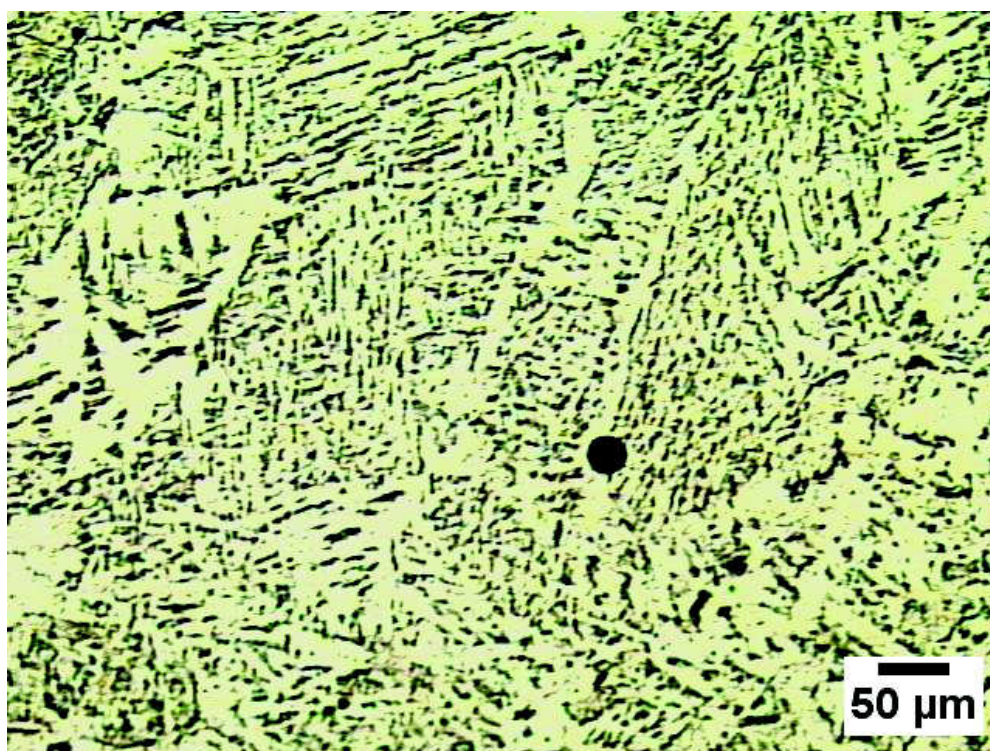


Figura 9.10 – Micrografia do cordão de solda preparado utilizando o eletrodo rutilico convencional E6013 – região esquerda do cordão (ampliação de 200 vezes).

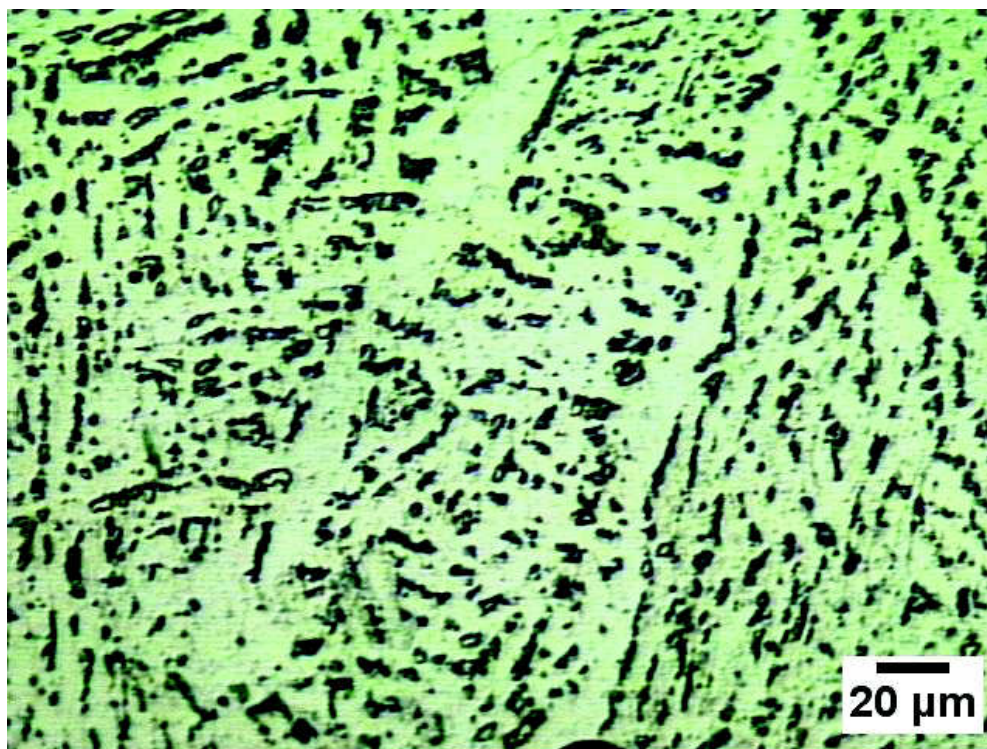


Figura 9.11 - Micrografia do cordão de solda preparado utilizando o eletrodo rútilico convencional E6013 - região esquerda do cordão (ampliação de 500 vezes).