



Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho"

Programa Interunidades

unesp 

Mestrado

Engenharia Civil e Ambiental

FABIOLA BERGAMASCO DA SILVA MARCONDES PÁLINKÁS

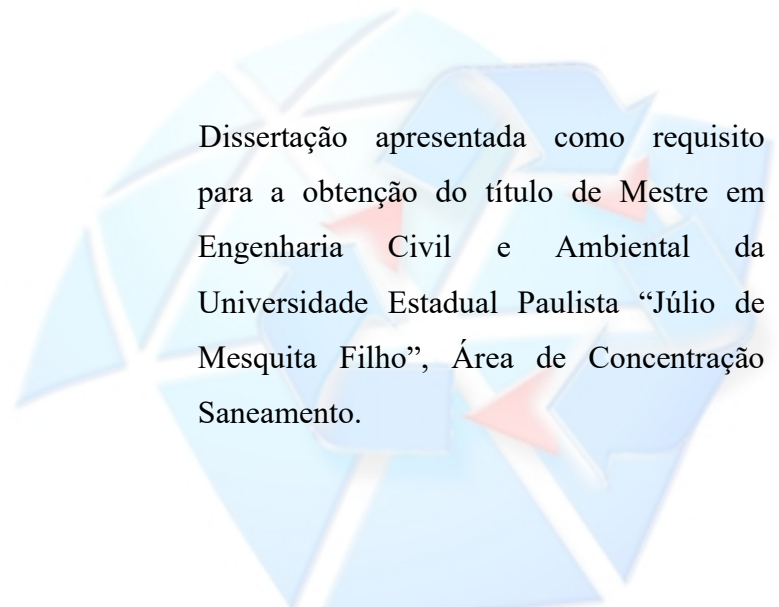
**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CAULIM PARA OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA
ASSISTIDA POR PLASMA DE LIGA DE ALUMÍNIO**

Sorocaba

2017

FABIOLA BERGAMASCO DA SILVA MARCONDES PÁLINKÁS

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CAULIM PARA OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA
ASSISTIDA POR PLASMA DE LIGA DE ALUMÍNIO**



Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Área de Concentração Saneamento.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Lúcia Pereira Antunes

Sorocaba

2017

Pálinkás, Fabiola Bergamasco da Silva Marcondes.
Utilização de resíduo de caulim para oxidação
eletrolítica assistida por plasma de liga de alumínio
/ Fabiola Bergamasco da Silva Marcondes Pálinkás, 2017
72 f. Il.

Orientador: Maria Lúcia Pereira Antunes

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2017

1. Resíduo de caulim. 2. Oxidação eletrolítica
assistida por plasma. 3. Revestimento cerâmico. 4.
Alumínio 5052. I. Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Engenharia. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de FABIOLA BERGAMASCO DA SILVA MARCONDES PALINKÁS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 19 dias do mês de dezembro do ano de 2017, às 10:00 horas, no(a) Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba-UNESP, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros; Profª Drª MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA - Orientador(a) do(a) Curso de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia/UNESP/Sorocaba, Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ do(a) ICT / UNESP/SOROCABA, Profª. Drª ROSANA FERNANDES ANTONIO do(a) Departamento de Materiais / Faculdade de Engenharia de Sorocaba - FACENS, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de FABIOLA BERGAMASCO DA SILVA MARCONDES PALINKÁS, intitulada **UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CAULIM PARA OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA EM LIGA DE ALUMÍNIO** . Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Profª Drª MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA



Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ



Profª. Drª ROSANA FERNANDES ANTONIO

PROPOSTA DE ALTERAÇÃO DO TÍTULO

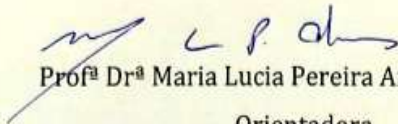
A BANCA EXAMINADORA PROPÕE A ALTERAÇÃO DO TÍTULO DO TRABALHO DA ALUNA:
FABIOLA BERGAMASCO DA SILVA MARCONDES PALINKÁS

DE: "UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CAULIM PARA OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA
EM LIGA DE ALUMÍNIO"

PARA:

"UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CAULIM PARA OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA
ASSISTIDA POR PLASMA DE LIGA DE ALUMÍNIO"

Bauru, 19 de dezembro de 2017.


Profª Drª Maria Lucia Pereira Antunes da Silva

Orientadora

Dedico este trabalho aos meus filhos Bianca e Enrico, que tão pequenos já tiveram que aprender a dividir a atenção da mãe.

Ao meu marido Koppány pela contribuição durante todo o trabalho, incentivo e paciência.

Aos meus pais Neide (*in memorian*) e Lourival (*in memorian*).

AGRADECIMENTOS

À Deus por abençoar o caminho da minha família e nos dar força.

Aos meus pais, pelo cuidado e amor com que me criaram, pelos valores que me ensinaram e sacrifício que fizeram para que eu tivesse uma boa formação.

Ao meu marido e meus pequenos filhos, dos quais muitas horas de lazer foram subtraídas para a realização desse trabalho, e ainda assim sempre me apoiaram com carinho e amor.

À minha irmã pela torcida e orgulho.

À minha professora e orientadora Dr^a. Maria Lúcia Pereira Antunes pela confiança, orientação, paciência e pelo conhecimento transmitido para que eu pudesse concluir esse trabalho.

Ao Professor Dr. José Antonio da Silva Souza da Universidade Federal do Pará pelo fornecimento do resíduo de caulim.

Ao professor Dr. Nilson Cristino da Cruz e à professora Dr^a. Elidiane Cipriano Rangel pela permissão do uso dos equipamentos para a execução do trabalho.

Ao professor e coordenador do programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Dr. Gustavo Henrique Ribeiro da Silva e funcionários da secretaria de pós-graduação.

Aos colegas Rafael Parra Ribeiro e Jamile Altheman pela realização das análises feitas no equipamento de MEV, EDS e DRX do Laboratório de Plasmas Tecnológicos, pela paciência e ajuda.

Ao técnico de laboratório Sandro pelo suporte técnico na realização das análises.

Às colegas Carime Souza, Lívia Sottovia e Thaís Matiello, que gentilmente transmitiram conhecimento sobre a realização deste trabalho e pela paciência.

Ao Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) e ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da UNESP Sorocaba.

Resumo

O caulim é um mineral largamente explorado no mercado nacional e internacional para diversos fins industriais em especial para clareamento e carga de papel. O processo de beneficiamento do caulim gera 500 mil toneladas de resíduos anuais. O resíduo normalmente é disposto em pilhas à céu aberto podendo acarretar danos ambientais como a contaminação da água e do solo, além de mudança da paisagem natural. Sendo esse resíduo rico em silício e visando sua valorização, este trabalho propõe seu uso na produção de camada protetora em liga de alumínio pela técnica de oxidação eletrolítica assistida por plasma (do inglês: PEO - *Plasma Electrolytic Oxidation*) e avaliação das características dos revestimentos obtidos. Neste trabalho foram produzidos e caracterizados revestimentos obtidos em substratos de liga de alumínio 5052 pela técnica de PEO usando solução eletrolítica nas concentrações de 5 e 10 g/L de resíduo de caulim. Uma fonte forneceu a tensão de 650V e as deposições foram feitas em 3 diferentes tempos: 300, 600 e 900s para cada concentração. Foram feitas análises de caracterização do resíduo de caulim, do substrato de liga de alumínio e dos revestimentos produzidos utilizando: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), Perfilometria e Molhabilidade. Também foi feita uma avaliação do desgaste mecânico dos revestimentos através do teste de pino sobre disco. O tratamento em substrato de alumínio por PEO utilizando solução eletrolítica de caulim produz um revestimento rugoso, hidrofóbico para a concentração de 5 g/L e hidrofílico para a concentração de 10 g/L, cuja morfologia se caracteriza por apresentar poros e regiões de coalescência. A composição química elementar desses revestimentos apresenta Al, Si, O e Mg, elementos presentes na liga de alumínio e na solução eletrolítica. Esses revestimentos são compostos por material cerâmico e apresentam estrutura cristalina correspondente a alumina. Para a concentração de 5 g/L de resíduo de caulim e tempo de deposição de 900 s também se forma estrutura cristalina correspondente a mulita, enquanto que para a concentração de 10 g/L resíduo de caulim e tempo de deposição de 600 s e 900 s se forma estrutura cristalina correspondente a antigorita e hidróxido de alumínio-magnésio hidratado. Os revestimentos caracterizam-se por boa estabilidade química, alta refratariedade, capacidade de suportar altas temperaturas e maior resistência ao desgaste mecânico, possibilitando o seu uso no desenvolvimento de novas tecnologias de materiais.

Palavras-chave: resíduo de caulim, oxidação eletrolítica assistida por plasma, revestimento cerâmico, alumínio 5052.

Abstract

Kaolin is a mineral widely exploited in the national and international market for various industrial purposes especially for bleaching and paper loading. The kaolin processing process generates 500 thousand tons of annual waste. Waste is usually disposed of in open piles and can cause environmental damage such as water and soil contamination, as well as changes in the natural landscape. This work proposes its use in the production of protective layer in aluminum alloy by the technique of electrolytic oxidation assisted by plasma (known as PEO or Plasma Electrolytic Oxidation) and evaluation of the characteristics of the coatings obtained. In this work, coatings obtained on 5052 aluminum alloy substrates were produced and characterized by PEO using electrolytic solution at concentrations of 5 and 10 g / L of kaolin residue. One source provided the voltage of 650V and the depositions were made in 3 different times: 300, 600 and 900s for each concentration. The analysis of the kaolin residue, the aluminum alloy substrate and the coatings produced using: Scanning Electron Microscopy (SEM), Dispersive Energy Spectrometry (EDS), X-ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy FTIR), Profilometry and Wettability. An evaluation of the mechanical wear of the coatings was also made through the Pin to Disk Test. The treatment in aluminum substrate by PEO using electrolytic kaolin solution produces a rough, hydrophobic coating at the concentration of 5 g / L and hydrophilic at the concentration of 10 g / L, whose morphology is characterized by presenting pores and regions of coalescence. The elemental chemical composition of these coatings shows Al, Si, O and Mg, elements present in the aluminum alloy and in the electrolytic solution. This coating is composed of ceramic material and has crystalline structure corresponding to alumina. For the concentration of 5 g / l of kaolin residue and time of deposition of 900 s also forms a crystalline structure corresponding to mullite, whereas for the concentration of 10 g / L kaolin residue and deposition time of 600 if 900 s crystalline structure corresponding to antigorite and hydrated magnesium aluminum hydroxide is formed. The coating are characterized by good chemical stability, high refractoriness, ability to withstand high temperatures and greater resistance to mechanical wear, allowing their use in the development of new materials technologies.

Key words: kaolin residue, ceramic coating, plasma electrolytic, aluminum 5052.

Índice de Figuras

Figura 1 - Representação espacial da folha de tetraedros SiO ₄ e folha de octaedros Al ₂ (OH) ₆ da caulinita.....	20
Figura 2 - Diques de sedimentação de resíduo de caulim descartado às margens do Rio Jarí, no Pará.....	21
Figura 3 - Jazida de Caulim em Mina PPSA, em Ipixuna do Pará.....	22
Figura 4 - Representação esquemática de uma célula para o processo de oxidação eletrolítica assistida por plasma.....	25
Figura 5 - Estrutura Simplificada das Etapas deste Trabalho.....	27
Figura 6 - Resíduo de Caulim, na forma de pó.....	28
Figura 7 - Geometria do substrato de liga de alumínio 5052.	29
Figura 8 - Esquema de montagem do equipamento de deposição.....	30
Figura 9 - No centro da cuba eletrolítica observa-se uma região luminosa, correspondente aos micro-arcos espalhados sobre o substrato de alumínio.....	30
Figura 10 - Amostra embutida em resina para medida de espessura por MEV.	33
Figura 11 - Amostra de revestimento posicionada no porta amostra com a sílica ao fundo.	34
Figura 12 - Goniômetro durante o teste de molhabilidade.....	35
Figura 13 - Disposição de aplicação das gotas no ensaio de ângulo de contato.....	35
Figura 14 - Esquema do ensaio de desgaste de pino sobre disco.	37
Figura 15 - Micrografia do pó de resíduo de caulim por MEV.....	38
Figura 16 - Micrografia do pó de resíduo de caulim por MEV e espectro de EDS com análise química dos 5 pontos marcados na micrografia.	38
Figura 17 - Difratoograma de resíduo de caulim.....	39
Figura 18 - A) Espectro na região do infravermelho do resíduo de caulim; B) Ampliação da região correspondente as bandas de O-H; C) Ampliação da região correspondente as bandas de O-H, Al-OH, O-Al-OH e Si-O.	40
Figura 19 - Micrografia do substrato de liga de alumínio 5052 sem tratamento.....	41
Figura 20 - Difratoograma do substrato de alumínio polido e limpo.....	42
Figura 21 - FTIR do substrato de liga de alumínio 5052.	42
Figura 22 - Substrato de alumínio: (A) antes da deposição; (B) depois da deposição por PEO.....	44
Figura 23 - Micrografias dos revestimentos produzidos por PEO utilizando resíduo de caulim na concentração de 5 g/L, frequência de 200 Hz e variação de tempo.....	46

Figura 24 - Micrografias dos revestimentos produzidos por PEO utilizando resíduo de caulim na concentração de 10 g/L, frequência de 200 Hz e variação de tempo.....	47
Figura 25 - Proporção atômica dos elementos químicos que compõe os revestimentos, obtida através da técnica de EDS.	49
Figura 26 - Difratomogramas obtidos por DRX dos revestimentos com concentração de 5 g/L, substrato de alumínio e resíduo de caulim.	50
Figura 27 - Difratomogramas obtidos por DRX dos revestimentos com concentração de 10 g/L, substrato de alumínio e resíduo de caulim.	51
Figura 28 - Espectros obtidos por FTIR para os revestimentos.	54
Figura 29 - Medidas dos ângulos de contato do substrato e dos revestimentos obtidos com a concentração de 5 g/L.....	56
Figura 30 - Medidas dos ângulos de contato do substrato e dos revestimentos obtidos com a concentração de 10 g/L.....	57
Figura 31 - Médias das medidas dos ângulos de contato dos revestimentos, obtidas após 90 dias das deposições por PEO.....	58
Figura 32 - Rugosidade (Ra) do substrato de liga de alumínio e revestimentos.	59
Figura 33 - Micrografias apresentando a espessura dos revestimentos produzidos com a concentração de 5 g/L e 10 g/L de resíduo de caulim, destacando a região do revestimento.	60
Figura 34 - Espessura dos revestimentos.....	60
Figura 35 - Taxa de Deposição dos revestimentos.....	61
Figura 36 - Comparação entre as espessuras dos revestimentos e a densidade de corrente durante as deposições por PEO com a concentração de 5 g/L.	61
Figura 37 - Comparação entre as espessuras dos revestimentos e a densidade de corrente durante as deposições por PEO com a concentração de 10 g/L.	62
Figura 38 - Diferenças de massa entre as amostras antes do ensaio de desgaste por pino sobre disco e depois do ensaio.....	62
Figura 39 - Micrografias do (A) substrato de liga de alumínio, e revestimentos: (B) 5 g/L e 300 s; (C) 5 g/L e 600 s; (D) 5 g/L e 900 s; (E) 10 g/L e 300s; (F) 10 g/L e 600 s; (G) 10 g/L e 900 s.	64

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Composição Química em massa da liga de alumínio 5052.....	23
Tabela 2 - Principais características da liga de alumínio 5052.....	24
Tabela 3 - Tipos de análises realizadas em cada material, técnicas e equipamentos utilizados nas análises.....	31
Tabela 4 - Parâmetros utilizados no ensaio de desgaste por pino sobre disco.	37
Tabela 5 - Proporção atômica dos elementos químicos apresentados no espectro de EDS do resíduo de caulim.....	39
Tabela 6 - Média de densidade de corrente durante as deposições por PEO.	43
Tabela 7 - Elementos químicos encontrados por EDS dos revestimentos.....	48
Tabela 8 - Participação em porcentagem atômica (%) dos elementos químicos dos revestimentos feitas por EDS.	48
Tabela 9 - Estrutura cristalina apresentada nos revestimentos por DRX.	52
Tabela 10 - Identificação das bandas de vibração na região do infravermelho para os revestimentos.	54
Tabela 11 - Espessura do desgaste provocado pelo ensaio de pino sobre disco.	63

Sumário

RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE TABELAS.....	XII
1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 MATERIAIS CERÂMICOS.....	17
3.2 O CAULIM	17
3.2 A CAULINITA	19
3.3 O RESÍDUO DE CAULIM.....	20
3.3.1 <i>O Resíduo de Caulim da Região do Pará</i>	21
3.4 O ALUMÍNIO	22
3.4.1 <i>As ligas de alumínio e a liga 5052</i>	23
3.5 OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA	24
4 MATERIAIS E MÉTODO.....	27
4.1 COLETA DO RESÍDUO DE CAULIM	28
4.2 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE ALUMÍNIO	28
4.3 PRODUÇÃO DOS REVESTIMENTOS POR PEO.....	29
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CAULIM, SUBSTRATO DE LIGA DE ALUMÍNIO E DOS REVESTIMENTOS.....	31
4.4.1 <i>Morfologia e composição elementar</i>	32
4.4.2 <i>Estrutura cristalina</i>	33
4.4.3 <i>Estrutura molecular</i>	34
4.4.4 <i>Molhabilidade</i>	35
4.4.5 <i>Rugosidade</i>	36
4.4.6 <i>Desgaste Mecânico</i>	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CAULIM.....	38
5.1.1 <i>Análise da morfologia e composição elementar</i>	38
5.1.2 <i>Estrutura cristalina</i>	39
5.1.3 <i>Estrutura molecular</i>	40

5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE LIGA DE ALUMÍNIO	41
5.2.1	<i>Análise da morfologia</i>	41
5.2.2	<i>Estrutura cristalina</i>	41
5.2.3	<i>Estrutura molecular</i>	42
5.2.4	<i>Molhabilidade</i>	43
5.2.5	<i>Rugosidade</i>	43
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS POR PEO	43
5.3.1	<i>Morfologia e composição elementar</i>	44
5.3.2	<i>Estrutura cristalina</i>	49
5.3.3	<i>Estrutura molecular</i>	53
5.3.4	<i>Molhabilidade</i>	55
5.3.5	<i>Rugosidade</i>	58
5.3.6	<i>Espessuras dos revestimentos</i>	59
5.3.7	<i>Resistência ao Desgaste Mecânico</i>	62
6	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
7	TRABALHOS FUTUROS	67
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

1 INTRODUÇÃO

O caulim é um argilo-mineral branco, constituído por caulinita. Sua composição química apresenta 39,54% de óxido de alumínio (Al_2O_3), 46,54% de dióxido de silício (SiO_2) e 13,96% de água (CETEM/MCT 2005). O principal uso do caulim no mercado internacional está na indústria de papel (alvura e fixação de impressão) enquanto que no mercado nacional a maior parte é usada na indústria cerâmica (DNPM, 2015). Anualmente são produzidas 40 milhões de toneladas de caulim. O Brasil é o 6º maior produtor mundial e suas principais reservas estão localizadas nas regiões norte, nordeste e sul do país. O estado do Pará é responsável pela produção de 80% do total produzido no Brasil (DNPM, 2014).

Durante seu processamento o caulim passa por etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento químico e filtração (BARATA e ANGÉLICA, 2012). Esse processo de beneficiamento gera um resíduo de cor branca, granulometria muito fina, estéril e sem uso comercial. No estado do Pará existem três grandes empresas de beneficiamento de caulim e estas estocam os resíduos em pilhas à céu aberto e diques de sedimentação (MME, 2009). O Brasil exporta o caulim já beneficiado, portanto absorve o resíduo gerado (DNPM, 2009). Anualmente são dispostas 500 mil toneladas de resíduo de caulim. Em 2012 um estudo estimou que o volume de rejeitos já ultrapassava 10 milhões de toneladas (BARATA E ANGÉLICA, 2012).

Na Europa existe uma regulamentação que incentiva a redução da geração do resíduo. A ideia é investir em opções de reciclagem ao invés de investir em controle dos depósitos de resíduos. O conceito que se chama "from cradle to grave" é conhecido aqui no Brasil como "do berço à sepultura" e objetiva buscar opções de reciclagem do resíduo durante sua produção, para um destino mais nobre, portanto o conceito incentiva pesquisas que buscam soluções para agregar valor ao resíduo (TORRALBA, 2013).

Muitas pesquisas foram realizadas buscando utilização do resíduo de caulim para fins como matéria prima para produção de pozolanas (BARATA E ANGÉLICA, 2012), tijolos de solo-cal (ANJOS, 2011), argamassas de múltiplo uso (NÓBREGA, 2007), porém o resíduo de caulim se mantém sem uso.

Assim como o caulim, o resíduo de caulim também é constituído por caulinita (BARATA E ANGÉLICA, 2012), a caulinita é um material cerâmico, sugerindo que este

material pode ser utilizado no tratamento de superfícies para aumentar a resistência de metais ao desgaste e a corrosão.

Uma técnica utilizada para a produção de camadas protetoras em metais como alumínio, titânio e magnésio é a oxidação eletrolítica assistida por plasma, conhecida como PEO (do inglês: *Plasma Electrolytic Oxidation*) (MARTIN et al, 2017). Esta é uma técnica semelhante à anodização onde se utiliza uma solução eletrolítica, dois eletrodos e é aplicada uma tensão, porém na anodização a tensão é de dezenas de volts enquanto que no PEO a tensão é de centenas de volts e a solução eletrolítica é alcalina. No PEO, o metal (substrato) a ser tratado é conectado a um dos eletrodos (anodo) imersos em solução eletrolítica e é aplicada uma tensão capaz de ionizar os gases gerando plasma (luminescência e micro-arcs entorno do substrato), produzindo uma camada oxida protetora (TIMÓTEO JR., 2007).

Pesquisas (SOTTOVIA *et. al.*, 2014; SOUZA, *et. al.*, 2015) foram desenvolvidas considerando a produção da camada protetora sobre superfícies de ligas de alumínio 5052 pela técnica de oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO) usando resíduos ricos em silicato na solução eletrolítica.

Em continuidade a essa linha de pesquisa, este trabalho propõe avaliar a viabilidade de se utilizar na solução eletrolítica, outro resíduo rico em silício, o resíduo de caulim. Sendo assim, este trabalho apresenta a caracterização desse resíduo, avaliando a possibilidade do seu uso como fonte de silicatos para a solução eletrolítica, além de avaliar a influência da concentração e do tempo de deposição na camada obtida através da oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO) em liga de alumínio 5052.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo produzir revestimentos sobre placas de liga de alumínio 5052, obtidos por oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO) utilizando solução eletrolítica contendo resíduo de caulim como fonte de silicatos, e, analisar a influência da concentração de resíduo na solução eletrolítica bem como o tempo de deposição sobre os revestimentos produzidos.

2.1 Objetivos Específicos

- Caracterizar o resíduo de caulim quanto a sua composição química elementar, mineralogia e morfologia;
- Caracterizar o substrato de liga de alumínio 5052 puro quanto a sua morfologia, composição química elementar, estrutura cristalina, arranjo molecular, molhabilidade, rugosidade, resistência à corrosão e ao desgaste.
- Produzir revestimentos em liga de alumínio 5052, pela técnica de oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO) a partir de solução eletrolítica contendo resíduo de caulim como fonte de silicatos em duas concentrações diferentes de resíduo de caulim (5 g/L e 10 g/L) e para três diferentes tempos de deposição (300 s, 600 s e 900 s).
- Avaliar como a concentração do resíduo de caulim na solução eletrolítica e o tempo de deposição podem influenciar nas características dos revestimentos obtidos por PEO analisando a diferença de: rugosidade, espessura, composição química elementar, estrutura cristalina, arranjo molecular, molhabilidade e resistência ao desgaste e comparar com os resultados obtidos com o substrato de liga de alumínio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos são materiais com densidade relativa inferior à de outros metais, boa resistência ao calor, boa resistência ao desgaste, atrito reduzido. Devido a sua característica de bom isolante, os materiais cerâmicos são usados em compósitos de matriz metálica, como por exemplo, o compósito de matriz de alumínio e cerâmica alumina, materiais que substituíram os metais em vários componentes navais, aeroespaciais, aéreos, automotivos, da construção civil e de materiais esportivos (SMITH e HASHEMI, 2012).

3.2 O Caulim

O nome caulim tem origem chinesa e é popularmente conhecido como "China Clay", pois há muitos séculos atrás era utilizado pelos chineses para a produção de porcelana e artigos cerâmicos (LUZ e DAMASCENO, 1993).

O caulim é um mineral argiloso branco, não inflamável, não tóxico e não apresenta reatividade química. É composto basicamente por caulinita e a cor branca é devida ao baixo teor de ferro. É um dos seis minerais mais encontrados no planeta e sua distribuição geográfica é ampla, sendo encontrado em vários continentes (IMERYS NO PARÁ, 2016).

O caulim é composto por silicatos de alumínio hidratado, cuja fórmula unitária é expressa por $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ (CETEM, 2008), resultantes da alteração de silicatos de alumínio como os feldspatos. Pode se apresentar com estrutura cristalina correspondente a caulinita, haloisita, metaloisita, alofano, nacrita ou diquita. Algumas impurezas como areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio podem ser encontradas no caulim (LUZ e DAMASCENO, 1993).

A diversidade de aplicações industriais do caulim, devido a suas características físicas e químicas, o tornaram um dos mais sofisticados minerais de uso industrial (LUZ e DAMASCENO, 1993).

A aplicação industrial do caulim teve início com a fabricação de artigos cerâmicos e porcelana. Após 1920 o caulim começou a ser aplicado na indústria de papel e após isso seu uso industrial foi aumentando gradativamente sendo posteriormente usado na indústria de borracha, plástico, pesticida, ração, produto alimentício, farmacêutico, fertilizante, tinta, cosmético, material de higiene como pasta de dente, conversor catalítico para controle de poluição em automóveis, adesivo, cimento, absorvente, gesso e detergente (DNPM, 2009).

O Caulim é quimicamente inerte em meio com pH entre 3 a 9, tem cor branca, é macio e pouco abrasivo, possui baixa condutividade de calor e eletricidade, custo baixo em relação a materiais concorrentes e é compatível com adesivos (ANJOS, 2011).

O caulim está entre os seis minérios com maior exportação mineral do Pará, que tem como destinos 19 países, sendo os principais consumidores os Estados Unidos, Canadá e Europa (CETEM/MCT, 2005).

No Brasil, existem cinco grupos de caulins: sedimentares, oriundos de pegmatitos, de rochas graníticas, de rochas vulcânicas e os derivados de anortosito (CETEM/MCT, 2008).

Apenas quatro países detêm 95% da reserva total de caulim que é estimada em 15 bilhões de toneladas. Da reserva mundial, os Estados Unidos possuem 53% de participação, o Brasil possui 28%, a Ucrânia e Índia possuem 7% cada. A reserva brasileira possui 24,5 bilhões de toneladas. O Pará possui a maior reserva com 56% do total brasileiro seguido pelo Amazonas com 41%, Amapá com 2% e com 1% possuem juntos os estados de São Paulo, Goiás, Santa Catarina e Paraná. Os três estados com maior porcentagem possuem depósitos de caulim do tipo sedimentar que são grandes reservas com características mais usadas na indústria de papel (*coaching*). Os quatro últimos estados com menor porcentagem das reservas brasileiras de caulim possuem depósitos predominância de caulim primário com origem da alteração de pegmatitos como pela ação do intemperismo de granito (DNPM, 2009).

As grandes reservas brasileiras de caulim, de excelente qualidade, têm estimulado o contínuo investimento no aumento da capacidade produtiva, com melhorias na infraestrutura e na logística (DNPM, 2007).

As minas de grande porte da Região Norte possuem lavra a céu aberto e suas operações são feitas no sistema de bancadas, definidas conforme as características de cada mina, dependendo do relevo, espessura da camada de cobertura e da camada de caulim. A extração inicia-se pelo desmatamento, seguido do decapeamento e deposição protegida do solo vegetal removido. Na sequência ocorre o desmonte da camada de estéril, esta é depositada em local provisório até a finalização dos trabalhos de mineração na cava, sendo então inserida no imenso buraco, objetivando o aterramento do terreno. Posteriormente ao desmonte do material estéril é feito o desmonte do mineral, geralmente com a utilização de moto-scrapers e ou escavadeiras, tratores de esteira, motoniveladoras e caminhões basculantes (MME, 2009).

Em minas a céu aberto a extração também pode ser feita por desmonte hidráulico (jato de água), seguido por dragagem e encaminhamento para a planta de beneficiamento, processo comum no estado de São Paulo (MME, 2009).

Normalmente o beneficiamento é iniciado na estação de pré-beneficiamento próxima à mina e o transporte é feito por caminhões, depois o minério pré-beneficiado vai para a usina de beneficiamento para remoção de impurezas e separação granulométrica. O beneficiamento pode ser feito por via seca ou úmida. O processo por via seca é simples e indicado quando o caulim já possui alvura e granulometria com o padrão do mercado de destino. O processo por via úmida possui etapas de dispersão, fracionamento em hidrociclone ou centrífuga, separação magnética, floculação seletiva, alveamento químico, filtragem e secagem (MME, 2009).

3.2 A Caulinita

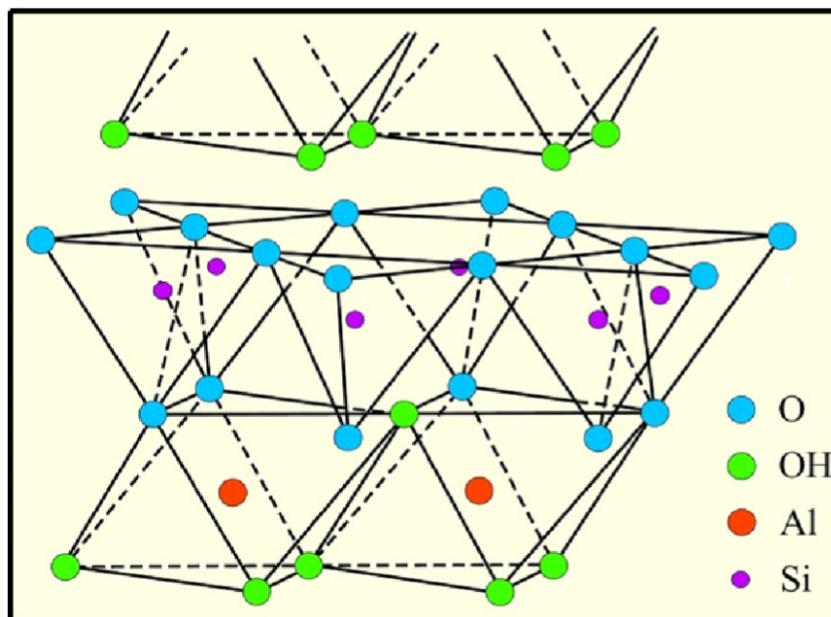
A caulinita é a principal componente do caulim. É o tipo de argila mais comum encontrado. O nome “caulinita” originou-se de uma cidade chinesa chamada Gaolim, onde existe um grande depósito de caulinita. A caulinita forma apenas cristais microscópicos, com dureza Mohs entre 1,5 e 2,0 (NEWELL, 2010).

A caulinita é um aluminossilicato hidratado ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), sua estrutura é típica dos silicatos em folha. Ela é baseada na rede de bravais triclinica com duas moléculas de caulinita por célula unitária, o que proporciona aos minerais a aparência tipo placa (SHACKELFORD, 2008).

O mineral caulinita em sua forma pura consiste de placas planas muito pequenas, de formato quase hexagonal, com tamanho médio de 0,7 μm de diâmetro e 0,05 μm de espessura, as placas cristalinas são feitas de série com até 50 folhas paralelas unidas por ligações secundárias fracas.

A caulinita é formada pelo empilhamento regular de camadas, sendo sua estrutura cristalina composta de duas folhas superpostas: uma tetraédrica de silício e oxigênio SiO_4 e outra formada por octaedros composta de alumínio, oxigênio e hidroxilas $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ como mostra a figura 1 (HILDEBRANDO, 2012).

Figura 1 - Representação espacial da folha de tetraedros SiO₄ e folha de octaedros Al₂(OH)₆ da caulinita.



Fonte: HILDEBRANDO, 2012.

Durante a queima do caulim sob temperaturas superiores a 1000°C, a caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) se converte em mulita (Al₂O₃.2SiO₂), formando fase vítrea que, pela estrutura, aumenta a resistência mecânica e reduz a deformação piropástica durante o processo de queima (LUZ *et al*, 2008).

3.3 O Resíduo de Caulim

O Resíduo de caulim é gerado durante o processo de beneficiamento do caulim, nele, dois tipos de rejeitos são gerados: resíduo grosso e resíduo fino.

Cerca de 10% da produção bruta do caulim é descartada como resíduo grosso, composto principalmente por quartzo sob a forma de areia, este resíduo é gerado durante a etapa de desareamento e possui partículas maiores de 0,25 mm. Este resíduo volta para a cava na etapa de aterramento após conclusão da mineração.

Aproximadamente 26% da produção bruta do caulim é descartada como resíduo fino. O resíduo fino possui partículas menores de 0,25mm, este resíduo é gerado na etapa de centrifugação, separação magnética e branqueamento do caulim. É composto por uma solução aquosa de caulinita, contendo partículas empilhadas que não foram totalmente dispersas durante o processo de beneficiamento. Este tipo de resíduo é armazenado em enormes diques de sedimentação que são construídos próximos às usinas. A construção dos diques gera grande área de degradação paisagística devido aos desmatamentos (MARTELLI, 2006), como mostra a figura 2.

Figura 2 - Diques de sedimentação de resíduo de caulim descartado às margens do Rio Jarí, no Pará.



Fonte: BARATA, 2007.

Anualmente são dispostas 500 mil toneladas de resíduo de caulim gerados no processo de centrifugação e em 2012 a estimativa era que o volume depositado de resíduo de caulim era superior a 10 milhões de toneladas (BARATA e ANGÉLICA, 2012).

Muitas pesquisas foram realizadas buscando utilização do resíduo de caulim para fins como o uso como matéria prima para produção de pozolanas (BARATA e ANGELICA, 2012), tijolos de solo-cal (ANJOS, 2011), argamassas de múltiplo uso (NÓBREGA, 2007), porém não há produção em escala industrial e os resíduos de caulim se mantêm sem qualquer uso e com possibilidade de contaminação de mananciais.

3.3.1 O Resíduo de Caulim da Região do Pará

A amostra de resíduo de caulim usada neste trabalho é proveniente de empresa localizada no estado do Pará, onde existem empresas que fazem parte de um grupo multinacional de origem francesa e está presente nos cinco continentes, atuando na fabricação de bases minerais para usos industriais. A principal empresa de extração do estado do Pará se chama Imerys do Pará. Sua unidade fica nas proximidades do Rio Capim e existe desde 1996. Em 2010, a empresa adquiriu a Pará Pigmentos S.A. (PPSA), que pertencia ao Grupo Vale e duplicou sua estrutura passando a ter a maior planta de beneficiamento de caulim do mundo e 71% de participação na produção de caulim no Brasil.

A Imerys do Pará tem capacidade para produzir até 2 milhões de toneladas por ano e é a maior beneficiadora de caulim do mundo (IMERYS NO PARÁ, 2016).

Nas operações da Imerys o minério é extraído de duas minas localizadas em Ipixuna do Pará que fica às margens do Rio Capim (Figura 3). O caulim é transportado por dois minerodutos um de 160 e outro de 180 km que passam por Tomé-Açu, Acará, Mojú, Abaetetuba até chegar em Barcarena, onde o caulim é beneficiado e embarcado no porto privado da Imerys. Durante o trajeto os dutos atravessam o rio Acará Mirim, Acará e o rio Mojú. A maior parte do minério tem como destino o mercado internacional (IMERYS NO PARÁ, 2006).

Figura 3 - Jazida de Caulim em Mina PPSA, em Ipixuna do Pará.



Fonte: IMERYS NO PARÁ, 2006.

Em 2015, os países para os quais a Imerys mais exportou caulim foram EUA, Canadá, Itália, Bélgica e Alemanha. A Produção de Caulim em 2015 foi de 1.424 milhões de toneladas de caulim beneficiado (IMERYS NO PARÁ, 2016).

3.4 O Alumínio

O Brasil é um dos maiores produtores de compostos de alumínio do mundo, produzindo no ano de 2013 cerca de 10,5 milhões de toneladas (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2014).

A massa específica do alumínio é de $2,6989 \text{ g/cm}^3$ (SHACKELFORD, 2008), representando cerca de um terço da massa específica do aço, portanto a razão entre resistência e o peso do alumínio é uma característica excepcional e, por isso, o alumínio é muito usado na indústria naval, aeroespacial, automobilística e de latas e embalagens de alimentos (NEWELL, 2010), porém seu uso é limitado pela baixa resistência ao desgaste e corrosão (GU *et al*, 2007).

O alumínio possui limite de resistência de 45 MPa, temperatura de fusão de 660,37°C e condutividade térmica de 210 W/m.K (SHACKELFORD, 2008).

O alumínio é um material não ferroso. Em termos de estrutura atômica, o alumínio puro forma uma rede cúbica de face centrada - CFC (NEWELL, 2010). O fator de empacotamento atômico é 0,74, o que significa que o alumínio possui estrutura cúbica compacta (SHACKELFORD, 2008).

3.4.1 As ligas de alumínio e a liga 5052

É muito comum unir o alumínio puro a outros metais formando ligas. O objetivo é melhorar as características dos alumínios como resistência mecânica e resistência à corrosão. Uma vantagem importante das ligas de alumínio é a alta ductilidade que permite sua laminação em folhas extremamente finas (NEWELL, 2010). Entre as ligas de alumínio mais usuais destacam-se as composições com magnésio, cobre, lítio, silício, estanho, manganês e zinco (NEWELL, 2010).

Para este trabalho foi usada a liga de alumínio 5052. É uma liga de forjamento que contém especialmente magnésio indicando que o objetivo da liga era desenvolver um material com maior dureza e resistência à corrosão. Esta liga não passou por tratamento químico nem foi endurecida por deformação, portanto é uma liga que não sofreu modificações em sua estrutura original. É a mais leve das ligas de alumínio e é utilizada na indústria naval e aeronáutica (NEWELL, 2010).

A composição química em massa da liga de alumínio 5052 é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição Química em massa da liga de alumínio 5052.

Elemento	Participação (%)
Cu	0,10
Mn	0,10
Zn	0,10
Cr	0,15 a 0,35
Si	0,25
Fe	0,40
Mg	2,2 a 2,8
Al	96 a 99

Fonte: ABNT (2006).

A tabela 2 apresenta as principais características da liga de alumínio 5052.

Tabela 2 - Principais características da liga de alumínio 5052.

Característica	Valor
Massa específica	2,68 g/cm ³
Dureza Brinell	47 MPa
Limite de resistência	193 MPa
Limite de escoamento	89,6 MPa
Módulo de elasticidade	70,3 GPa
Condutividade térmica	138 W/mK
Capacidade soldabilidade	Maior
Resistência a corrosão	Maior
Resistência ao desgaste	Baixa

Fonte: (SHACKELFORD, 2008).

Como forma de prevenir ou reduzir a corrosão nos metais, aumentar a resistência ao desgaste entre outras melhorias, além da união de dois ou mais metais que formam as ligas, também são usadas técnicas de produção de revestimentos protetivos. Os revestimentos podem ser metálicos, de materiais inorgânicos e orgânicos (SMITH e HASHEMI, 2012).

Os revestimentos inorgânicos de cerâmica são aplicados sobre metais quando se deseja um acabamento suave e durável (SMITH e HASHEMI, 2012).

Uma das técnicas existentes para a produção de revestimentos protetivos sobre superfícies metálicas é a oxidação eletrolítica assistida por plasma (BARATI et al, 2015).

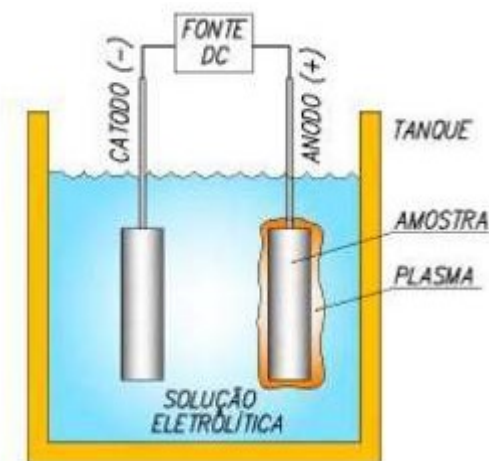
3.5 Oxidação eletrolítica assistida por plasma

A oxidação eletrolítica assistida por plasma (do inglês: *Plasma Electrolytic Oxidation* – PEO – sigla que será utilizada neste trabalho para se referir a esta técnica) é um tipo de tratamento de superfícies metálicas semelhante a processos de eletrólise convencionais como a anodização. Em ambas as técnicas, anodização e PEO, dois eletrodos (um catodo e um anodo) são imersos em solução eletrolítica. A amostra a ser tratada é posicionada no anodo e aplicando-se uma tensão e produzindo-se oxidação na superfície metálica formando um revestimento (Figura 4). Uma das diferenças básicas entre anodização e o PEO é a tensão aplicada. Enquanto na

anodização convencional a tensão varia entre 15 e 160 V, no PEO a tensão pode variar entre 300 e 1000 V (MATYKINA, 2017).

Durante o PEO é observada luminescência envolta da amostra, efeito proveniente da formação de micro-arcos característicos da geração de plasma. O plasma é resultado da ionização dos gases que são excessivamente gerados durante a aplicação de tensão em processo de eletrólise convencional (ANTÔNIO, 2011).

Figura 4 - Representação esquemática de uma célula para o processo de oxidação eletrolítica assistida por plasma.



Fonte: (ANTONIO, 2011).

O PEO possui vantagens em relação aos tratamentos convencionais em superfícies metálicas como o acesso a locais difíceis de uma peça (furos, cantos, superfícies internas e externas) e a aderência do revestimento a superfície metálica. Com tratamento por PEO o revestimento produzido é fundido a superfície metálica alterando suas características enquanto que nos processos convencionais como a anodização a camada de tratamento é superficial (ANTONIO, 2011).

Durante a deposição por PEO, alguns fatores podem influenciar nas características dos revestimentos, como a tensão aplicada, a temperatura, as dimensões da peça metálica que está sendo tratada e a composição da solução eletrolítica (YEROKHIN *et. al.*, 1999).

A composição das soluções eletrolíticas influencia diretamente na qualidade do revestimento produzido por PEO, portanto essas merecem especial atenção. Um fator importante é que a presença de polímeros inorgânicos, silicatos, aluminatos e fosfatos na solução eletrolítica para tratamento por PEO produzem revestimentos que apresentam melhores resultados e aplicações (YEROKHIN *et. al.*, 1998; SNIZHKO *et. al.*, 2007).

Através do tratamento de superfícies metálicas pela técnica de oxidação eletrolítica assistida por plasma pode-se produzir revestimentos óxidos como alumina, titânia e sílica (YEROKHIN *et. al.*, 2004).

Tais revestimentos óxidos melhoram as características da superfície metálica aumentando sua resistência ao desgaste e corrosão, refratariedade e aderência de outros materiais, aumentando as possibilidades de usos industriais (ANTÔNIO, 2011).

É comum o uso da técnica de PEO em ligas de alumínio para a produção de revestimentos protetivos, pois os resultados do tratamento por PEO em ligas de alumínio apresentam vantagens em relação ao mesmo tratamento sobre outros compostos metálicos, como a melhora da resistência mecânica (BARATI *et al*, 2015).

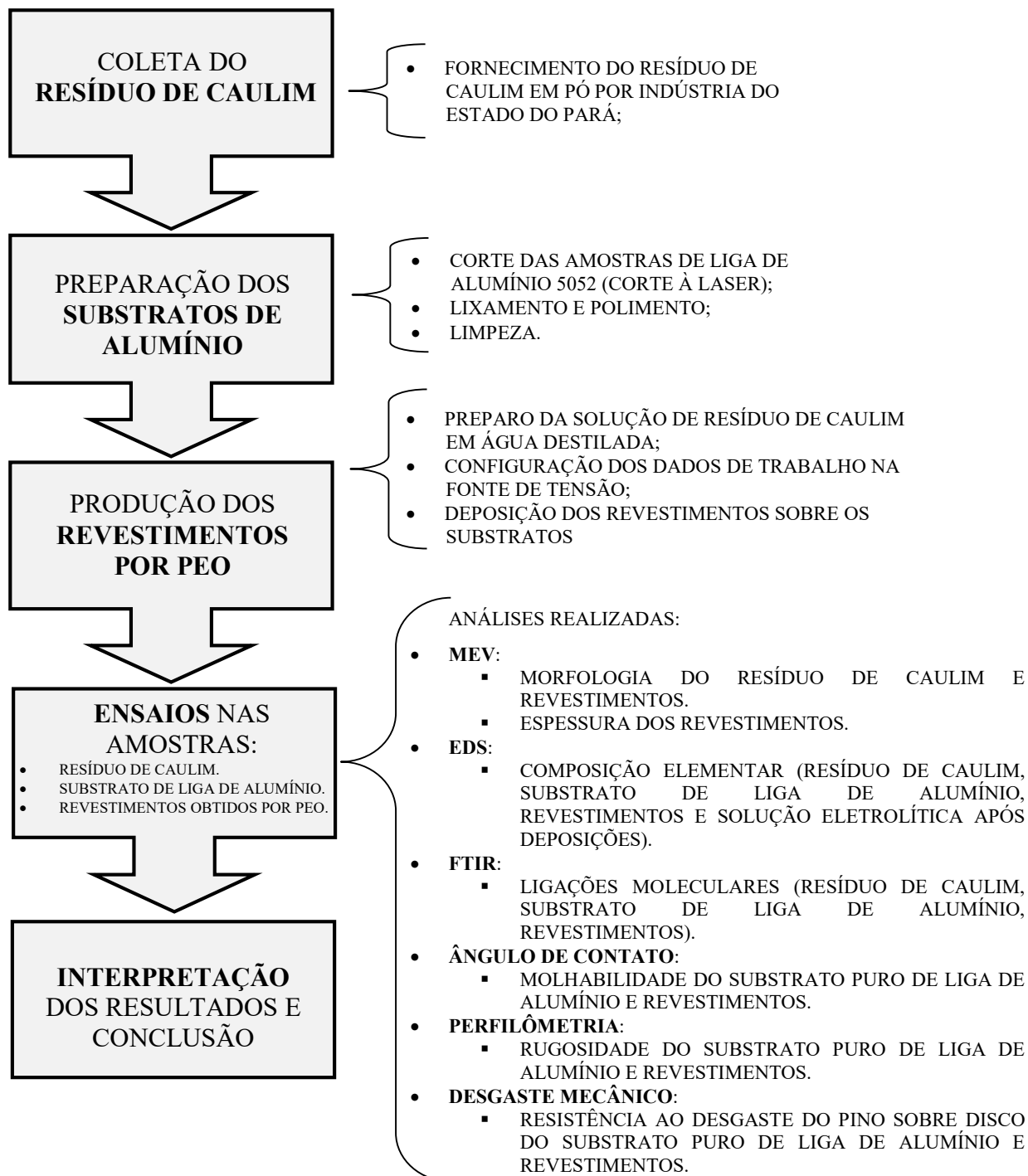
Normalmente a produção de revestimentos em ligas de alumínio pela técnica de PEO utiliza na solução eletrolítica os silicatos puros, assim como o trabalho desenvolvido por Yerokhin *et. al.* (1998) onde foi adicionado silicato de sódio puro na solução eletrolítica produzindo importantes resultados.

Na literatura, existem trabalhos que utilizam, na solução eletrolítica, resíduos ricos em silício para a produção de revestimentos protetivos sobre liga de alumínio, como o de SOTTOVIA *et. al.* (2014) que utilizou lama vermelha e o de SOUZA, *et. al.* (2015) que utilizou areia de fundição. Os trabalhos apresentaram revestimentos caracterizados por elevada resistência ao desgaste mecânico em comparação com o substrato de liga de alumínio sem o tratamento.

4 MATERIAIS E MÉTODO

A figura 5 apresenta, de forma simplificada, o organograma para o desenvolvimento deste trabalho e cada etapa será detalhada nos itens posteriores.

Figura 5 - Estrutura Simplificada das Etapas deste Trabalho.



Fonte: O autor (2017).

4.1 Coleta do resíduo de caulim

O resíduo de caulim, utilizado neste trabalho, foi fornecido por uma mineradora e beneficiadora de caulim localizada no estado do Pará (Brasil), no distrito caulínico do rio Capim. O material foi recebido seco, em pó e não foi necessário qualquer tipo de preparação prévia. A Figura 6 mostra uma fotografia do resíduo de caulim, na forma de pó, conforme recebido pela mineradora.

Figura 6 - Resíduo de Caulim, na forma de pó.



Fonte: O autor (2017).

O resíduo de caulim foi caracterizado segundo sua composição química elementar, estrutura cristalina, ligações moleculares e morfologia. Ensaio que serão detalhados no item 4.4 deste trabalho.

4.2 Preparação dos substratos de alumínio

Os substratos utilizados neste trabalho foram confeccionados a partir de chapa de 1,3 mm de espessura, de liga de alumínio 5052, cuja composição esta apresentada na Tabela 1 deste trabalho.

O corte dos substratos foi feito à laser para uma perfeita padronização de tamanho e formato, nas dimensões de 2,5 cm x 2,5 cm. A geometria dos cortes das placas é apresentada, na Figura 7, observa-se uma pequena aba de 2 mm de largura por 7 mm de comprimento, para facilitar a conexão com o sistema que fornece tensão ao anodo. Também foi feito um furo central com diâmetro de 4 mm, visando sua fixação no equipamento de teste de pino sobre disco, para avaliação da resistência ao desgaste mecânico dos revestimentos.

Figura 7 - Geometria do substrato de liga de alumínio 5052.



Fonte: O autor (2017).

Todos os substratos foram polidos utilizando-se uma sequência de lixas de granulação 220, 320, 400, 600 e 1200 micras respectivamente, para isso, utilizou-se uma lixadeira. Após a finalização do polimento, foram limpas com um produto polidor e lavadas em água corrente, seguido de um banho com acetona utilizando ultrassom, e finalizado com um enxague em água destilada.

4.3 Produção dos Revestimentos por PEO

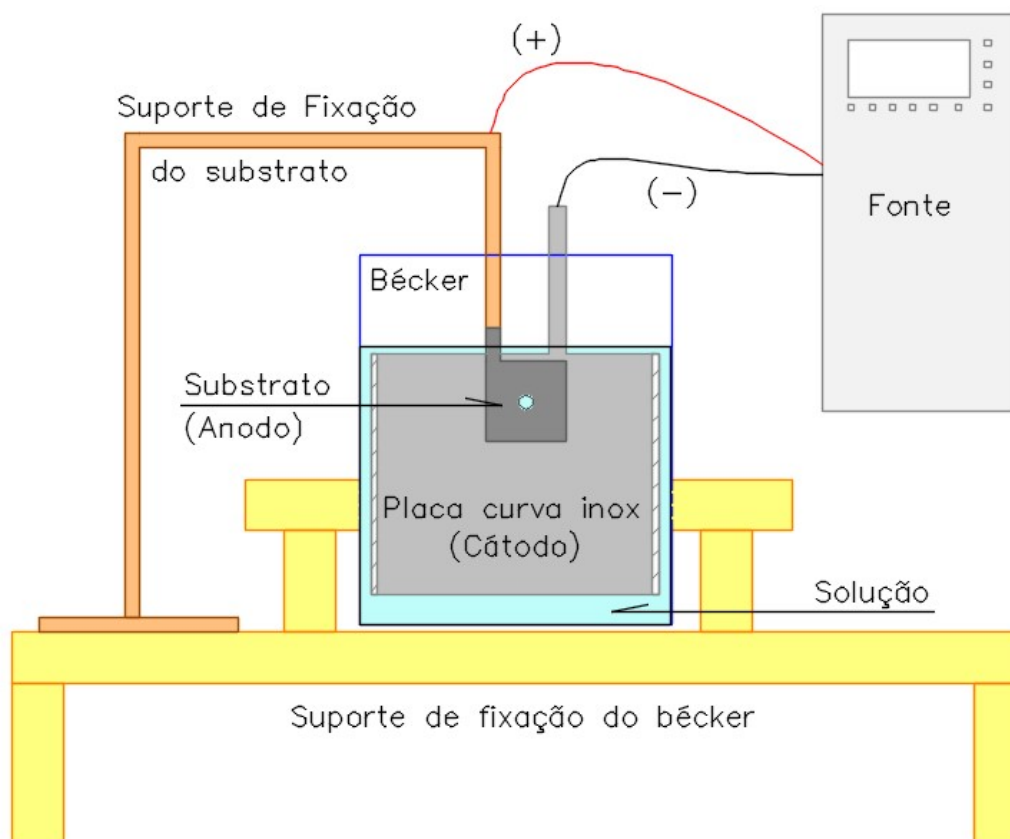
As deposições por oxidação eletrolítica assistida por plasma foram feitas no Laboratório de Plasmas Tecnológicos LapTec da UNESP Sorocaba. A alta tensão aplicada aos eletrodos foi fornecida por uma fonte de corrente alternada MAO-30 Power Supply.

A fonte de alta tensão foi configurada com a tensão de 650 V, frequência de 200 Hz e ciclo de trabalho de 60%, as deposições foram feitas em três tempos de deposição diferentes: 300 s, 600 s e 900 s. As soluções eletrolíticas foram preparadas nas concentrações de 5 e 10g/L de resíduo de caulim em água destilada. Para manter a solução eletrolítica alcalina (pH entre 11 ou 12) foi adicionado 0,3 gramas de hidróxido de potássio. As configurações escolhidas neste trabalho são semelhantes às adotadas nos trabalhos de SOTTOVIA *et. al.* (2014) e SOUZA *et. al.* (2015), que utilizaram resíduos como fornecedores de silicatos nas soluções eletrolítica para a produção de revestimentos protetivos por PEO, de forma a permitir a comparação entre os revestimentos obtidos.

Cada solução eletrolítica foi utilizada para apenas uma única deposição e as soluções eletrolíticas após as deposições foram armazenadas para estudo.

A figura 8 mostra o arranjo experimental com as conexões dos eletrodos à fonte. Vale destacar que o catodo utilizado é constituído de uma placa curva de aço inoxidável.

Figura 8 - Esquema de montagem do equipamento de deposição.



Fonte: O autor (2017).

Assim que a tensão é aplicada aos eletrodos, em poucos segundos é possível enxergar pontos luminosos espalhados sobre toda a superfície do substrato (anodo) pela formação dos micro-arcos, característico da técnica de PEO, como mostra a Figura 9.

Figura 9 - No centro da cuba eletrolítica observa-se uma região luminosa, correspondente aos micro-arcos espalhados sobre o substrato de alumínio.



Fonte: O autor (2017).

Durante a produção dos revestimentos por PEO, foi anotada a corrente elétrica apresentada no painel da fonte a cada minuto de deposição e também a temperatura da solução eletrolíticas foi medida com um termômetro de vidro.

4.4 Caracterização do resíduo de caulim, substrato de liga de alumínio e dos revestimentos

A Tabela 3 apresenta, resumidamente, as análises realizadas, equipamentos e os materiais analisados que são posteriormente descritos nos itens sequenciais.

Tabela 3 - Tipos de análises realizadas em cada material, técnicas e equipamentos utilizados nas análises.

Tabela de Análises Realizadas			
Tipo	Material Analisado	Técnica	Equipamento
Morfologia	Resíduo de Caulim	MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura	Microscópio Eletrônico de Varredura
Espessura	Revestimento		
Composição elementar	Resíduo de Caulim, Substrato e Revestimento	EDS - Espectrometria de Energia Dispersiva	JOEL JSM-6010LA
Identificação fases minerais	Resíduo de Caulim, Substrato e Revestimento	DRX - Difração de Raios X	Difratômetro PANalytical X'Pert Pro
Identificação ligações moleculares	Resíduo de Caulim, Substrato e Revestimento	FTIR - Espectroscopia por Infravermelho	Espectrômetro de Infravermelho Jasco FTIR-40
Rugosidade	Substrato e Revestimento	Perfilometria	Perfilômetro Veeco Dek Tak
Molhabilidade	Substrato e Revestimento	Ângulo de Contato	Goniômetro Ramé-Hart inc. modelo 100-000
Desgaste Mecânico	Substrato e Revestimento	Desgaste de pino sobre disco	Desgaste de pino sobre disco

Fonte: O autor (2017).

4.4.1 Morfologia e composição elementar

Tanto a microscopia eletrônica de varredura (MEV) quanto a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram feitas no LMCMat - Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais da UNESP de Sorocaba, ambas utilizando um Microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM – 6010LA. A técnica de caracterização de amostras por MEV permite a visualização tridimensional da superfície de amostras e a microanálise de elementos químicos presentes na amostra (MANNHEIMER, 2002).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para conhecimento do tamanho e morfologia do resíduo de caulim, para conhecimento da morfologia da superfície do substrato de liga de alumínio 5052 e dos revestimentos produzidos por PEO, e também para medir a espessura dos revestimentos produzidos por PEO.

A técnica de EDS foi utilizada para conhecimento da composição química elementar do resíduo de caulim, do substrato de liga de alumínio 5052, dos revestimentos produzidos por PEO e da solução eletrolítica após deposições.

As amostras para análise do resíduo de caulim por MEV e EDS, foram preparadas colocando-se uma pequena quantidade do material sobre fita de carbono adesiva presa porta amostra. Foram feitas análise por EDS de pontos específicos e mapeamento da amostra.

Para a análise do substrato de liga de alumínio por MEV e EDS, este foi fixado diretamente no suporte do microscópio.

Para a análise de MEV dos revestimentos obtidos por PEO foi configurado *spot size* de 4 nm de diâmetro e as micrografias foram ampliadas conforme a necessidade de visualização da estrutura. O EDS dos revestimentos foi realizado em mapa, ou seja, da área da amostra visualizada na micrografia.

Para a medida de espessura dos revestimentos, as amostras foram embutidas em resina de poliéster Teclago e cortadas em serra *cut off* Teclago CM40 que trabalha sob a refrigeração com água. Depois do corte, as amostras foram polidas com as lixas de granulação 220, 320, 400, 600 e 1200 micras, respectivamente, e papel com superfície polidora utilizando lixadeira de palma Skil de 200 W (Figura 10).

Figura 10 - Amostra embutida em resina para medida de espessura por MEV.



Fonte: O autor (2017).

Cada amostra foi fixada no suporte do microscópio utilizando fita de carbono. Por EDS foi possível definir a camada correspondente ao revestimento para medida de espessura. As amostras foram cobertas por ouro/paládio, material condutivo para evitar a acumulação de carga na amostra durante a análise e melhorar o contraste das imagens. As medidas de espessura foram feitas em 20 pontos da amostra e a partir dessas informações foi calculado uma média da espessura para o revestimento.

4.4.2 Estrutura cristalina

A análise da estrutura cristalina para a identificação das fases mineralógicas presentes nas amostras foi avaliada pela técnica de difração de raios X (DRX).

O ensaio por DRX é um método analítico que utiliza o espalhamento ou dispersão de um feixe de raios X pelos átomos que constituem a rede cristalina dos materiais. Como cada material possui um padrão difratométrico, como se fosse sua identidade ou impressão digital, que é uma característica única e específica, é possível identificá-lo por comparação dessas características (ALVES JR., 2008).

O Difratorômetro PANalytical X'Pert Pro (Cu-K α ; $\lambda=1,54\text{nm}$), do LaPTec, foi utilizado nesses ensaios. Para isso foi utilizado um colimador de abertura de 1 a 2°, a tensão aplicada foi de 45 kV e a intensidade de corrente de 40 mA.

Foi feito o ensaio de DRX para o resíduo de caulim, substrato de alumínio e revestimentos produzidos por PEO.

Para o DRX do resíduo de caulim, o suporte de amostragem passou por assepsia com álcool isopropílico; uma lâmina de vidro foi presa ao suporte metálico do equipamento através de fita adesiva e a amostra em pó é aderida ao suporte. Foram feitas varreduras entre os ângulos de 10 e 80° e foi utilizado passos de 0,01° com tempo entre os passos de 35 segundos.

Para o DRX do substrato de liga de alumínio e dos revestimentos produzidos por PEO, a amostra foi acoplada diretamente no porta amostra do espectrômetro. Foram feitas varreduras entre os ângulos de 10 e 80° e foram configurados passos de 0,03 com tempo entre os passos de 1 segundo.

4.4.3 Estrutura molecular

A análise por espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (do inglês: *Fourier transform infrared spectroscopy* – FTIR) apresenta um espectro com as bandas características de ligações moleculares presentes nas amostras, permitindo se analisar a estrutura molecular de uma vasta gama de materiais, de forma não destrutiva.

Esta análise foi feita no resíduo de caulim, substrato de liga de alumínio e nos revestimentos produzidos por PEO.

O equipamento usado para as análises por FTIR foi o Espectrômetro de Infravermelho Jasco FTIR-410 do LaPTec. Foi configurada a região de comprimento de ondas entre 4000 e 400 cm^{-1} e executadas 128 varreduras.

Para essa análise o resíduo de caulim, foi inserido no módulo metálico para amostras em pó. O módulo é composto por dois portas amostra, sendo um preenchido com KBr e outro com 10% de resíduo de caulim e 90% de KBr. O KBr funciona como um parâmetro de comparação com a amostra para a emissão do Espectro de número de ondas por transmitância. O módulo metálico é encaixado num suporte e colocado no espectrômetro junto com sílica para remoção de umidade.

Já para a caracterização da estrutura molecular do substrato de liga de alumínio sem tratamento e dos revestimentos produzidos por PEO, as amostras foram inseridas diretamente no porta amostra do equipamento de FTIR junto com um becker contendo sílica para remoção de umidade (Figura 11).

Figura 11 - Amostra de revestimento posicionada no porta amostra com a sílica ao fundo.



Fonte: O autor (2016).

4.4.4 Molhabilidade

O ensaio de ângulo de contato foi feito no substrato de liga de alumínio e nos revestimentos produzidos por PEO.

Foi utilizado um Goniômetro Ramé-Hart, inc. modelo nº100-000 da Figura 12, do LaPTec e as informações foram processadas utilizando o software DropImage no computador para a obtenção dos ângulos.

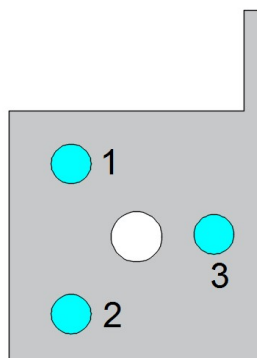
Figura 12 - Goniômetro durante o teste de molhabilidade.



Fonte: O autor (2017).

A amostra foi colocada sobre uma base metálica onde se faz o nivelamento da superfície a analisar. O equipamento possui iluminação sobre a amostra e uma câmera que registra as imagens. Através de uma micro seringa contendo água deionizada é possível produzir gotas de $0,2 \mu\text{L}$ sobre a superfície da amostra. É possível mensurar o ângulo formado entre a extremidade da gota aplicada e a superfície da amostra. Em cada amostra foram aplicadas 3 gotas dispostas como apresentado na Figura 13 e para cada gota foram feitas 30 leituras de ângulo de contato.

Figura 13 - Disposição de aplicação das gotas no ensaio de ângulo de contato.



Fonte: O autor (2017).

Quando o ângulo formado entre a superfície da gota e da amostra é menor que 90° entende-se que o líquido molha a superfície do sólido, portanto é hidrofílico, enquanto que quando o ângulo está entre 90° e 180° considera-se que o líquido não molha a superfície do sólido, portanto trata-se de hidrofóbico (KARMANOV, 2000).

4.4.5 Rugosidade

A análise da rugosidade das superfícies por perfilometria foi feita na amostra do substrato de liga de alumínio e nos revestimentos obtidos por PEO. O Perfilômetro Veeco DekTak do LaPTec da Unesp Sorocaba foi usado para fazer essas análises.

O perfilômetro é um equipamento com sistema mecânico que controla uma agulha móvel com pressão suficiente para se deslocar em linha sobre uma superfície e sentir as suas irregularidades convertendo em sinais elétricos que são traduzidos por um gráfico de altura em função do deslocamento (IZUMI, 2012).

As medições de rugosidade foram feitas em posições diferentes da amostra, sendo 10 medidas por amostra. Foi utilizada agulha com raio de ponta de $12,5\mu\text{m}$. A agulha deslizou sobre as amostras numa distância $2000\mu\text{m}$ durante 15 segundos com carga de 3mg.

Para cada medição foi anotado o valor de Ra que representa a média aritmética dos desvios de altura medidos pelo equipamento.

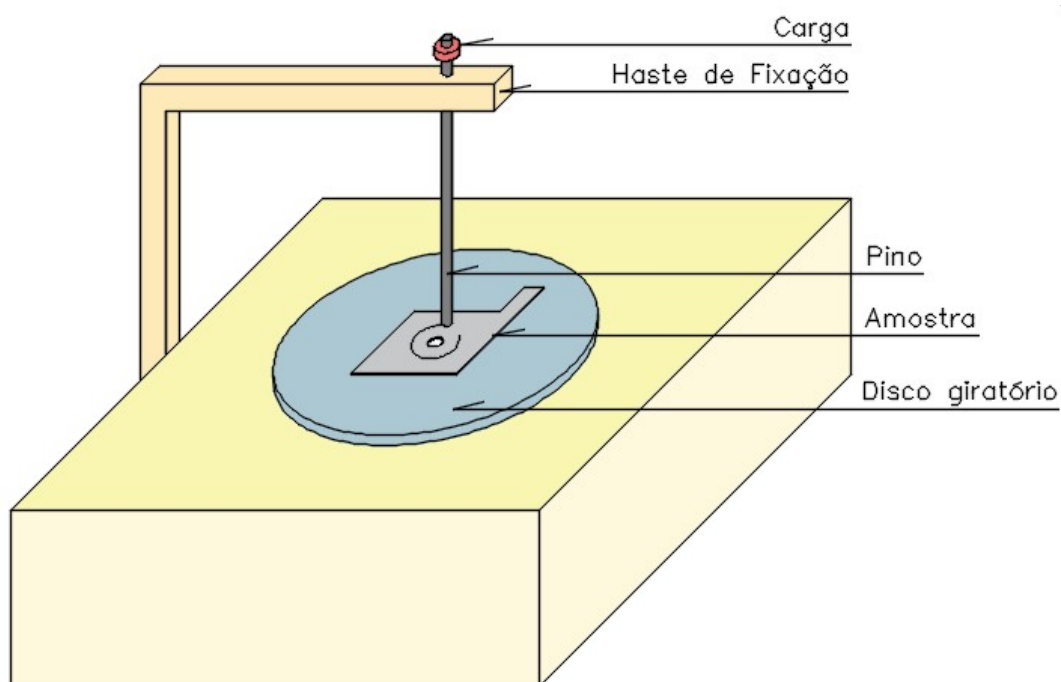
As análises de rugosidade foram feitas no substrato e nos revestimentos obtidos por PEO para efeito comparativo.

4.4.6 Desgaste Mecânico

A análise de resistência ao desgaste mecânico foi feita através do ensaio de desgaste por pino sobre disco do laboratório de multiusuário de caracterização de materiais (LMCMat) da Unesp Sorocaba.

Antes e após o desgaste provocado pelo pino, foi determinada a massa das amostras e do pino para análise da perda de massa. Para as medidas de massa foi utilizada uma balança Quimis® com precisão de 0,1 mg.

O equipamento é constituído por um disco metálico conectado a um motor elétrico que permitiu o controle de giro, sendo a amostra a ser avaliada colocada sobre esse disco. Preso a uma haste foi fixado o pino de aço e sobre ele foi aplicada uma carga de teste (FIGURA 14). Os parâmetros utilizados neste ensaio podem ser vistos na tabela 4.

Figura 14 - Esquema do ensaio de desgaste de pino sobre disco.

Fonte: O autor (2017).

Tabela 4 - Parâmetros utilizados no ensaio de desgaste por pino sobre disco.

Pressão (Mpa)	0,11
Distância percorrida (m)	56,8
Diâmetro da trilha (mm)	18
Diâmetro do pino (mm)	4
Tempo de ensaio por amostra (s)	900
Velocidade (m/s)	0,06
Temperatura média (° C)	24
Número de ensaios por amostra	3

Fonte: O autor (2017).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

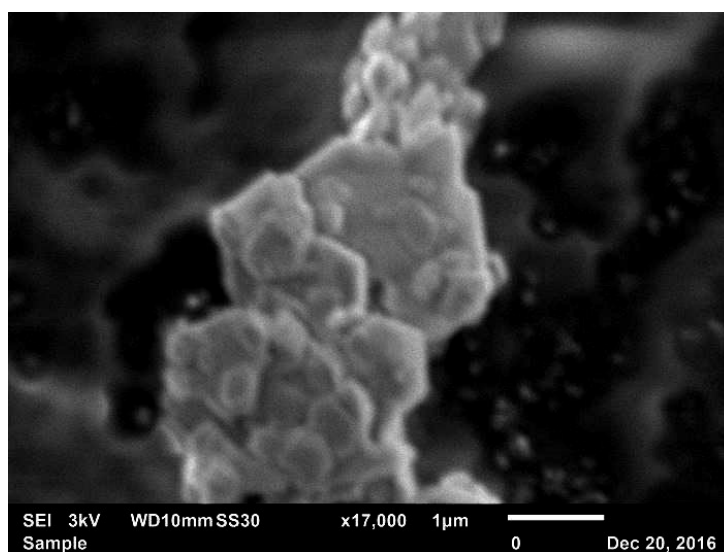
5.1 Caracterização do resíduo de caulim

5.1.1 Análise da morfologia e composição elementar

A micrografia do pó de resíduo de caulim obtida por MEV é apresentada na Figura 15 e observam-se partículas de diferentes tamanhos com predominância de partículas menores de 1 μm .

As partículas apresentam morfologia correspondente a cristais lamelares pseudo-hexagonais compatíveis com caulinita (BARATA e ANGÉLICA, 2012).

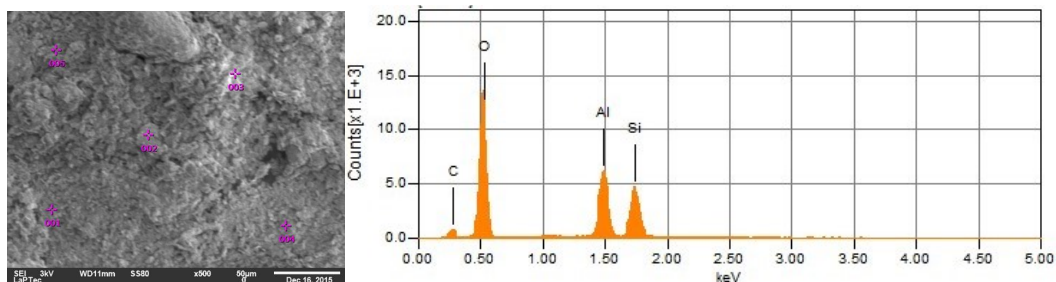
Figura 15 - Micrografia do pó de resíduo de caulim por MEV.



Fonte: O autor (2016)

O espectro de EDS feito em 5 pontos marcados na micrografia do resíduo de caulim, apresentaram uma composição padrão contendo oxigênio, alumínio, silício e carbono (Figura 16).

Figura 16 - Micrografia do pó de resíduo de caulim por MEV e espectro de EDS com análise química dos 5 pontos marcados na micrografia.



Fonte: O autor (2016).

As porcentagens, dos elementos químicos apresentados no espectro de EDS dos 5 pontos analisados podem ser vistas na Tabela 5.

Tabela 5 - Proporção atômica dos elementos químicos apresentados no espectro de EDS do resíduo de caulim.

O	Al	Si	C
50%	20%	20%	10%

Fonte: O autor (2016)

Os resultados de EDS apresentaram mais de cinquenta por cento de oxigênio, seguido por alumínio, silício e carbono em menor quantidade. O carbono presente nesses resultados pode estar relacionado a fita adesiva de carbono utilizada no preparo da amostra para esse ensaio, já os demais elementos apresentados: alumínio, silício e oxigênio condizem com a fórmula química da caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

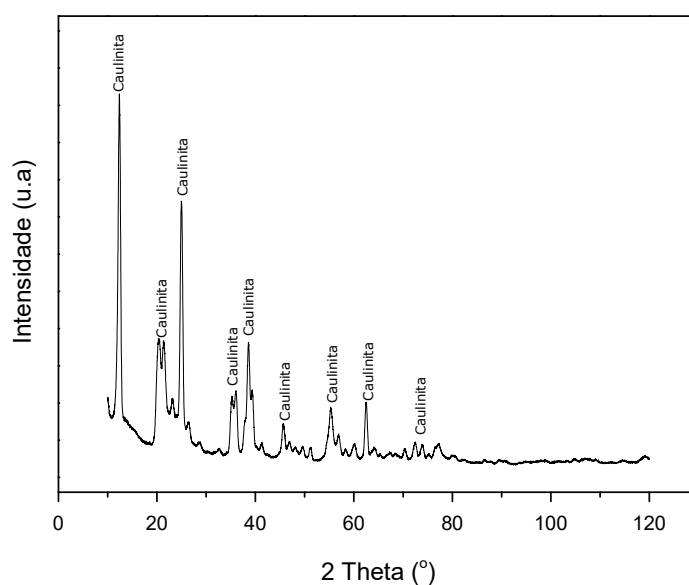
A presença de oxigênio, alumínio e silício são compatíveis com a composição da caulinita (BARATA e ANGÉLICA, 2012).

5.1.2 Estrutura cristalina

Pelo difratograma obtido por DRX para o resíduo de caulim, da Figura 17, são identificados picos correspondentes apenas a estrutura cristalina compatível com caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

Em consonância com os resultados obtidos por MEV que identificaram a morfologia compatível com caulinita e os resultados obtidos por EDS que identificou elementos químicos constituintes da caulinita, os resultados do DRX apresentaram todos os picos correspondentes a caulinita, mostrando que o resíduo de caulim tem alta pureza, conforme o que foi reportado em 2012 por BARATA e ANGÉLICA.

Figura 17 - Difratograma de resíduo de caulim.

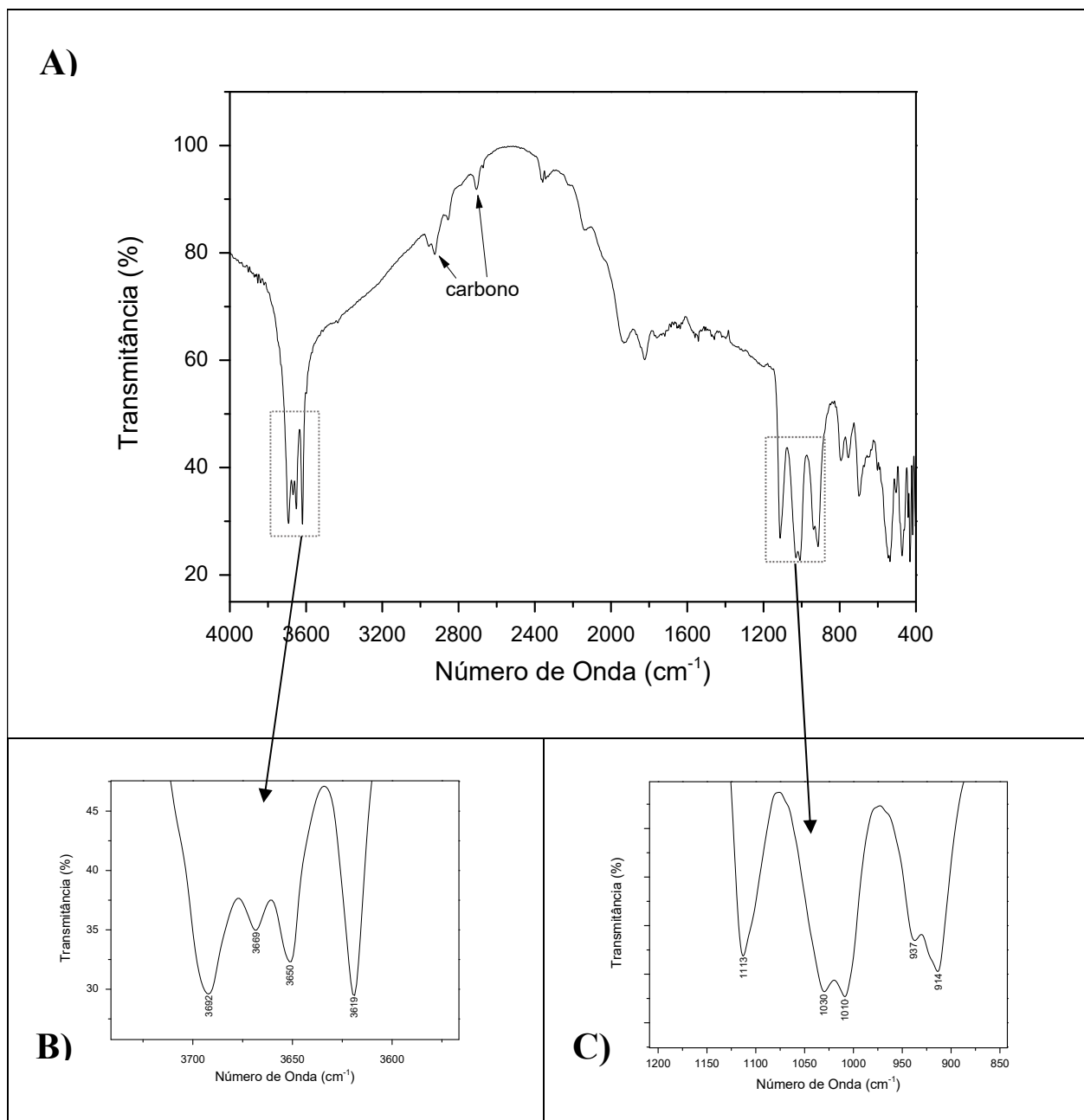


Fonte: O autor (2016).

5.1.3 Estrutura molecular

As ligações químicas foram apresentadas através de bandas de vibração características representadas no espectro na região do infravermelho do resíduo de caulim (Figura 18).

Figura 18 - A) Espectro na região do infravermelho do resíduo de caulim; B) Ampliação da região correspondente as bandas de O-H; C) Ampliação da região correspondente as bandas de O-H, Al-OH, O-Al-OH e Si-O.



Fonte: O autor (2017).

A Figura 18B apresenta quatro bandas de vibração bem definidas O-H entre os comprimentos de onda de 3692 e 3619 cm⁻¹ e a Figura 19C apresenta um pico de O-H no

comprimento de onda de 1113 cm^{-1} e duas bandas de deformação Al-OH em 914 cm^{-1} e 937 cm^{-1} . As bandas de vibração apresentadas, segundo BARATA e ANGÉLICA (2012) correspondem a caulinita com baixo grau de defeitos. O pico na região de 1030 cm^{-1} indica vibração de O-Al-OH e o na região de 1010 cm^{-1} indica vibração de Si-O, confirmando a presença de caulinita (MARTINELLI *et al*, 2014).

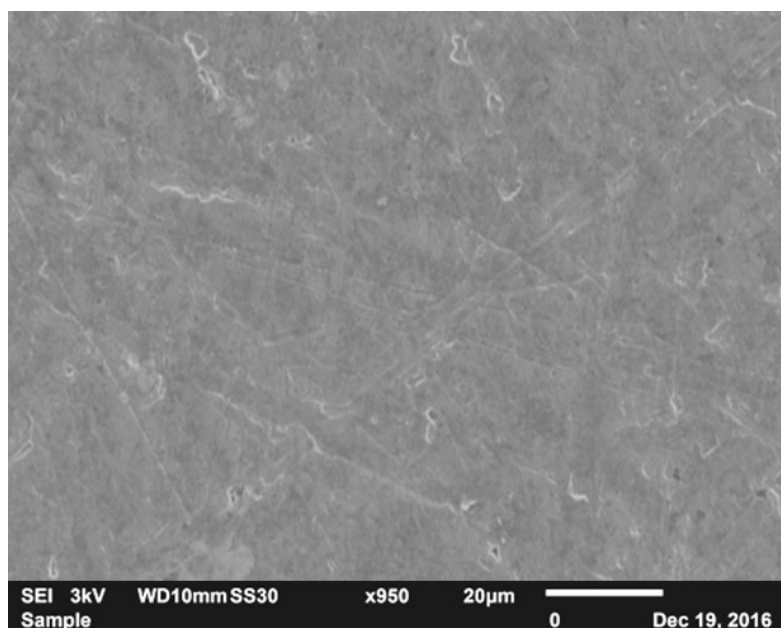
O espectro de FTIR ainda apresentou picos correspondentes a carbono (Figura 18A), assim como o que foi identificado no espectro de EDS, estando relacionado a preparação da amostra em fita de carbono ou a impurezas.

5.2 Caracterização dos Substratos de liga de alumínio

5.2.1 Análise da morfologia

A micrografia, obtida por MEV, do substrato de liga alumínio sem tratamento é apresentada na Figura 19, onde se observa superfície com imperfeições.

Figura 19 - Micrografia do substrato de liga de alumínio 5052 sem tratamento.



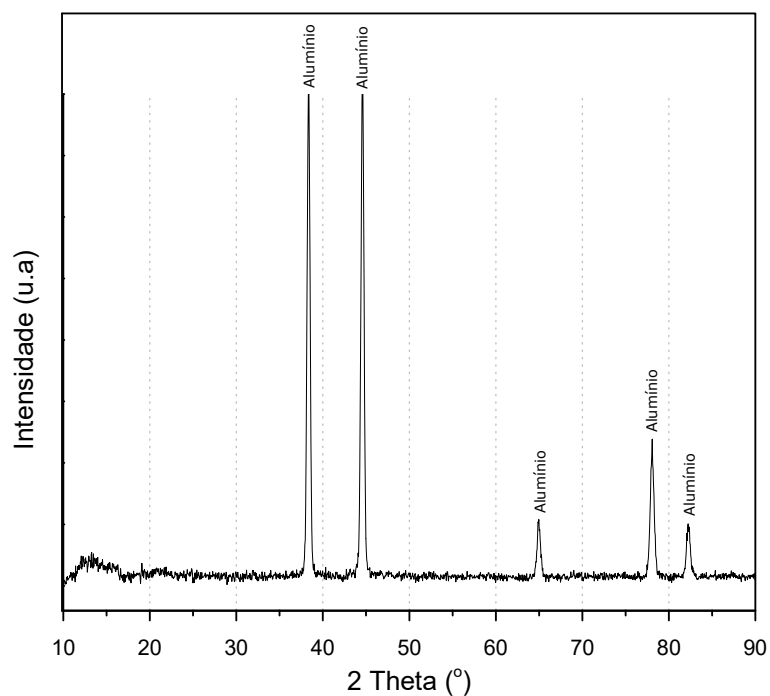
Fonte: O autor (2016).

5.2.2 Estrutura cristalina

A cristalografia do substrato de liga de alumínio polido e limpo foi obtida pela técnica de difração de raios X, conforme o difratograma apresentado na Figura 20.

Nos ângulos de aproximadamente 38° , 44° , 65° , 78° e 84° são observados os picos correspondentes somente ao alumínio metálico.

Figura 20 - Difratoograma do substrato de alumínio polido e limpo.

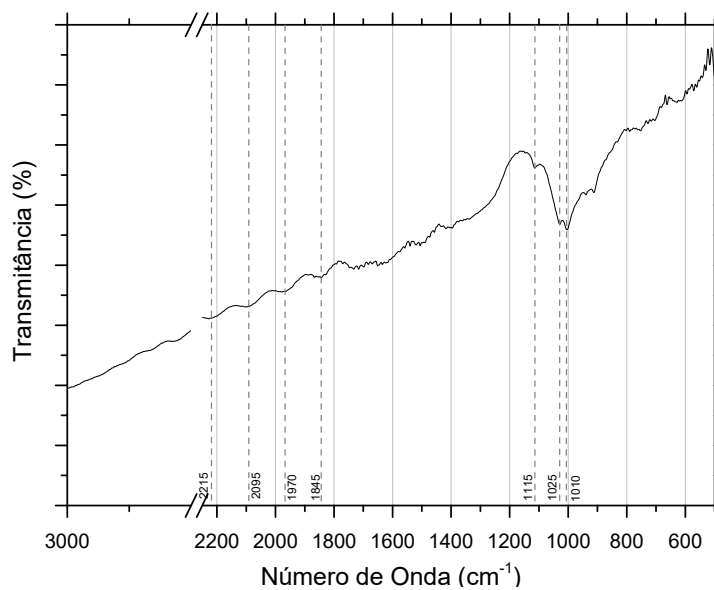


Fonte: O autor (2016).

5.2.3 Estrutura molecular

As ligações químicas foram apresentadas através de bandas de vibração características representadas no espectro na região do infravermelho da liga de alumínio 5052 da Figura 21, onde a presença de alumínio é observada através da vibração de estiramento de grupos Al=O em 1025 cm^{-1} e 1010 cm^{-1} (NIELSEN e RANGEL, 2011).

Figura 21 - FTIR do substrato de liga de alumínio 5052.



Fonte: O autor (2017).

5.2.4 Molhabilidade

O ensaio de molhabilidade realizado através da leitura do ângulo de contato de uma gota de água com a placa da liga de alumínio polida e limpa, apresentou o ângulo de contato médio de $(68,7 \pm 3,2^\circ)$, indicando que a superfície é hidrofílica ou molhável, pois o ângulo é menor de 90° (MYERS, 1990).

O comportamento quanto a molhabilidade de um sólido por um líquido, pode ser afetado pela rugosidade, heterogeneidade superficial, reações entre o líquido usado e o sólido, atmosfera de ensaio, tempo e a temperatura. A molhabilidade pode acelerar a desgaste por corrosão e deterioração de um material, portanto a redução da molhabilidade pode reduzir a corrosão e aumentar a vida útil de metais (LUZ *et al*, 2008), características importantes na indústria naval e aeronáutica.

5.2.5 Rugosidade

O ensaio de rugosidade, por perfilometria, do substrato de alumínio polido e limpo apresentou valor médio de:

$$Ra = (0,11 \pm 0,02) \mu\text{m}.$$

Como o substrato foi polido até obter o aspecto de espelho, a rugosidade obtida foi baixa. Como a molhabilidade é afetada também pela rugosidade, a baixa rugosidade do material pode ser importante para o aumento no ângulo de contato e conseqüentemente o aumento da resistência a corrosão e ao desgaste (LUZ *et al*, 2008).

5.3 Caracterização dos revestimentos obtidos por PEO

Através da medida de corrente feita a cada minuto de deposição, foi calculada a densidade de corrente apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Média de densidade de corrente durante as deposições por PEO.

Concentração (g/L)	Tempo de deposição (s)	Densidade de Corrente (A/cm ²)
5	300	0,05
	600	0,04
	900	0,02
10	300	0,06
	600	0,03
	900	0,02

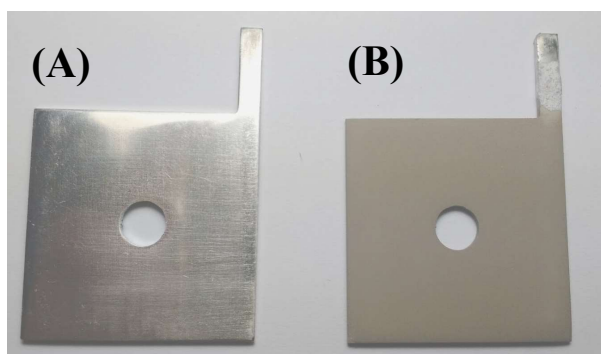
Fonte: O autor (2016).

Como se pode observar nesses resultados, os valores de densidade de corrente se encontram entre o intervalo definido pela literatura (YEROKHIN *et al.*, 1999) para que ocorra a formação dos micro-arcos característicos do PEO, ou seja, entre $0,01 \text{ A/cm}^2$ e $0,3 \text{ A/cm}^2$.

A temperatura máxima obtida nas soluções eletrolíticas durante as deposições por PEO foi de 87°C .

A Figura 22 apresenta o substrato de liga de alumínio antes e depois da deposição, onde pode ser observado que após a deposição a placa perdeu o aspecto brilhoso que havia no substrato de liga de alumínio antes da deposição (Figura 22A), adquirindo aspecto fosco e esbranquiçado após a deposição por PEO contendo resíduo de caulim na solução eletrolítica (Figura 22B).

Figura 22 - Substrato de alumínio: (A) antes da deposição; (B) depois da deposição por PEO.



Fonte: O autor (2017).

5.3.1 Morfologia e composição elementar

As microscopias dos revestimentos produzidos por PEO utilizando resíduo de caulim na concentração de 5 g/L são apresentadas na Figura 23 e na concentração de 10 g/L são apresentadas na Figura 24, para os diferentes tempos de deposição.

As micrografias dos revestimentos apresentaram poros, estruturas de coalescência, esferoides, regiões lisas e granulares. Os poros são causados por descargas elétricas (HUSSEIN *et al.*, 2010), sendo que, poros e esferoides são característicos de tratamento por PEO (GUPTA *et al.*, 2007). As estruturas de coalescência encontradas são semelhantes as encontradas por Sottovia *et al.* (2014) e SOUZA, *et al.* (2015), que também utilizaram resíduos em seus trabalhos na solução eletrolítica. Segundo Santos *et al.* (2000), a coalescência é um fenômeno da alumina que ocorre quando submetida a elevadas temperaturas, porém este trabalho produziu estruturas de coalescência em substrato de liga de alumínio por PEO usando resíduo de caulim, com soluções eletrolíticas apresentando

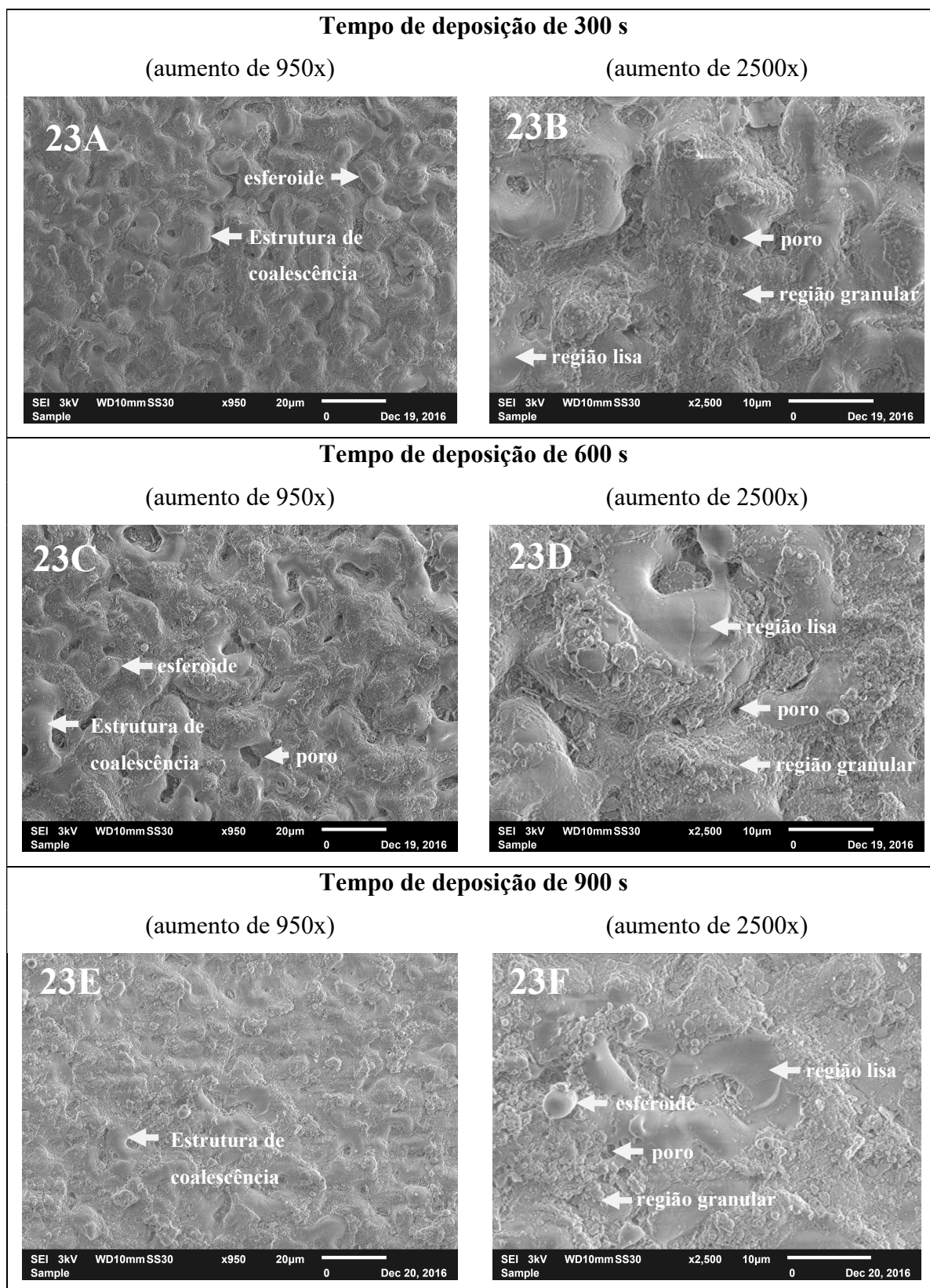
temperaturas menores de 100°C. Não foram observadas rachaduras nas micrografias dos revestimentos produzidos por PEO.

Para a concentração de 5 g/L de resíduo de caulim (Figura 23), foram observados, para os três tempos de deposição, a presença de pequenos poros, com tamanho de aproximadamente 1 μm . Para o revestimento com 600 s de deposição (Figura 23C e 23D) foi observado maior número de poros do que os outros revestimentos e também a apresentação de poros de tamanhos maiores, com 5 μm ou mais, sugerindo que o número de poros e o tamanho deles aumentou com o tempo de deposição. Nas deposições com 300 s (Figura 23A e 23B) e 600 s (23C e 23D) há um maior número de estruturas de coalescência do que nos demais revestimentos produzidos. Nos revestimentos com tempo de deposição de 900 s (Figura 23E e 23F) há maior proporção granular e morfologia mais uniforme do revestimento, sugerindo que as estruturas de coalescência e os poros estão recobertos pelo material granular.

Para a concentração de 10 g/L de resíduo de caulim (Figura 24), foram observados para os tempos de deposição de 300 s, 600 s e 900 s maior proporção granular e menor número de estruturas de coalescência e poros em relação aos revestimentos depositados na concentração de 5 g/L (Figura 23), sugerindo que as estruturas de coalescência e os poros foram recobertos por material granular. Para o revestimento com tempo de deposição de 900 s há um acréscimo da proporção granular em relação a todos os outros revestimentos, sugerindo que estas aumentam com a concentração e o tempo de deposição.

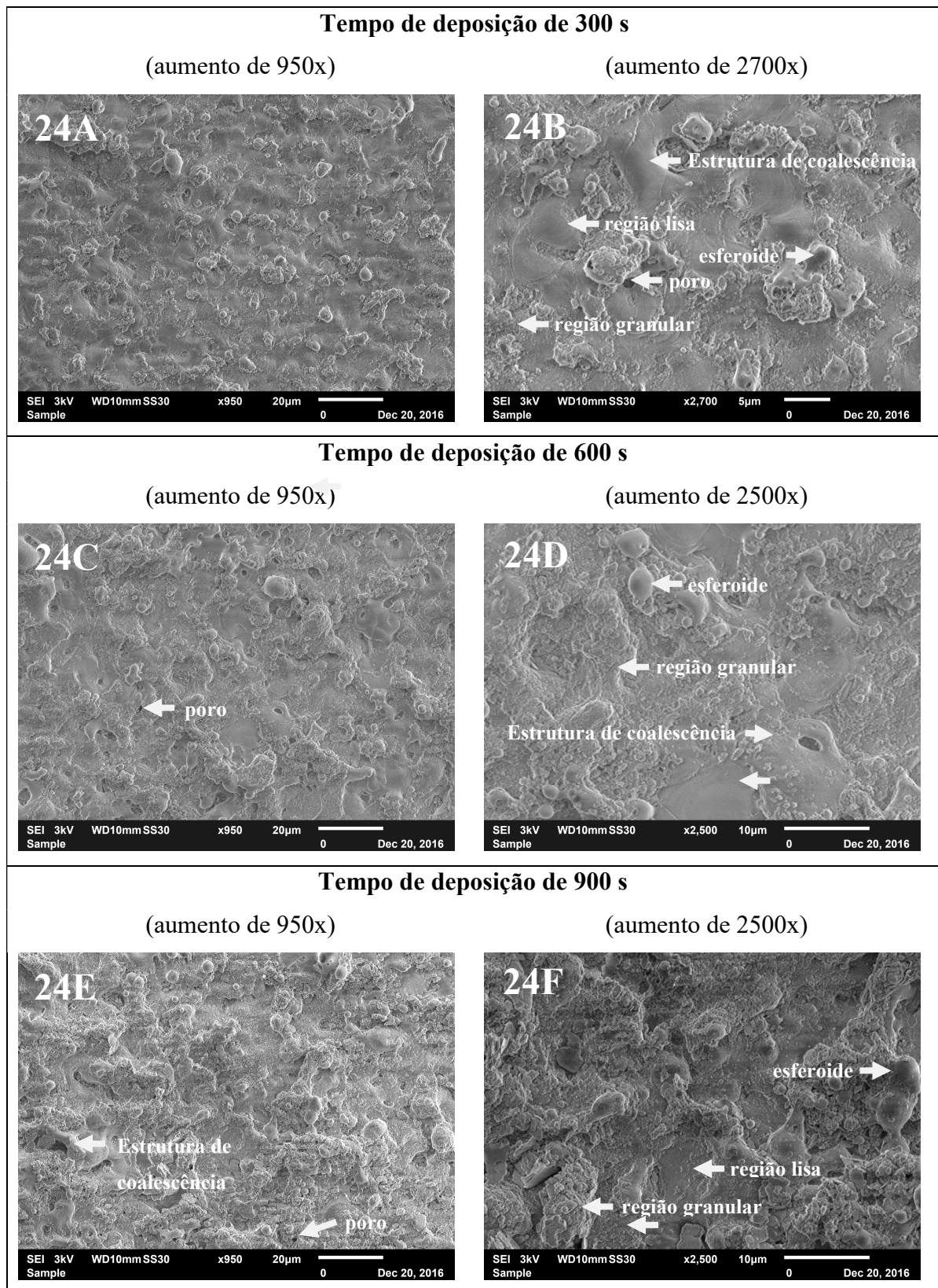
As micrografias obtidas neste trabalho usando resíduo de caulim para a produção de revestimentos por PEO na concentração de 5 g/L e nos tempos de deposição de 300 s (Figura 23A e 23B) e 600 s (Figura 23C e 23D) são muito parecidas com as obtidas por Yang *et. al.* (2015), Yerokhin *et. al.* (2004) e Moura (2017) que usaram para a produção do revestimento os silicatos puros, porém as demais micrografias contêm maior proporção granular sobrepondo as estruturas coalescentes e poros, semelhante as obtidas por SOUZA, *et. al.* (2015). Aumentando o tempo de deposição, o processo de descarga de plasma é aumentado gradualmente e por consequência maior quantidade de material é fundida através dos canais de desagregação, preenchendo os poros (YAO *et.al*, 2016). As micrografias mostram que usando o resíduo de caulim como fonte de silicatos para a solução eletrolítica por PEO foi possível obter revestimentos sobre substrato de liga de alumínio com características semelhantes aos obtidos com o uso de silicatos puros.

Figura 23 - Micrografias dos revestimentos produzidos por PEO utilizando resíduo de caulim na concentração de 5 g/L, frequência de 200 Hz e variação de tempo.



Fonte: O autor (2016).

Figura 24 - Micrografias dos revestimentos produzidos por PEO utilizando resíduo de caulim na concentração de 10 g/L, frequência de 200 Hz e variação de tempo.



Fonte: O autor (2016).

Os elementos químicos obtidos por EDS feitos nas micrografias dos revestimentos estão apresentados na Tabela 7.

Pela Tabela 7 é possível observar a presença de elementos presentes no substrato de liga de alumínio e na solução eletrolítica contendo resíduo de caulim, sugerindo que o revestimento foi fundido ao substrato de liga de alumínio.

A presença de carbono pode estar associada a uma pequena proporção de impurezas da amostra ou a fita adesiva de carbono utilizada na preparação da amostra.

Tabela 7 - Elementos químicos encontrados por EDS dos revestimentos.

Concentração (g/L)	Tempo de deposição (s)	Elementos Químicos
5	300	C, O, Mg, Al, Si
	600	C, O, Mg, Al, Si
	900	C, O, Mg, Al, Si
10	300	C, O, Al, Si
	600	C, O, Mg, Al, Si
	900	C, O, Al, Si

Fonte: O autor (2016).

A Tabela 8 apresenta a participação em porcentagem de cada elemento na composição dos revestimentos.

Tabela 8 - Participação em porcentagem atômica (%) dos elementos químicos dos revestimentos feitas por EDS.

Elemento Químico	5 g/L			10 g/L		
	300 s	600 s	900 s	300 s	600 s	900 s
C	5	3	4	3	3	9
O	44	45	44	44	45	44
Mg	1	1	1	0	1	0
Al	44	40	40	44	35	30
Si	6	11	11	9	16	17

Fonte: O autor (2016).

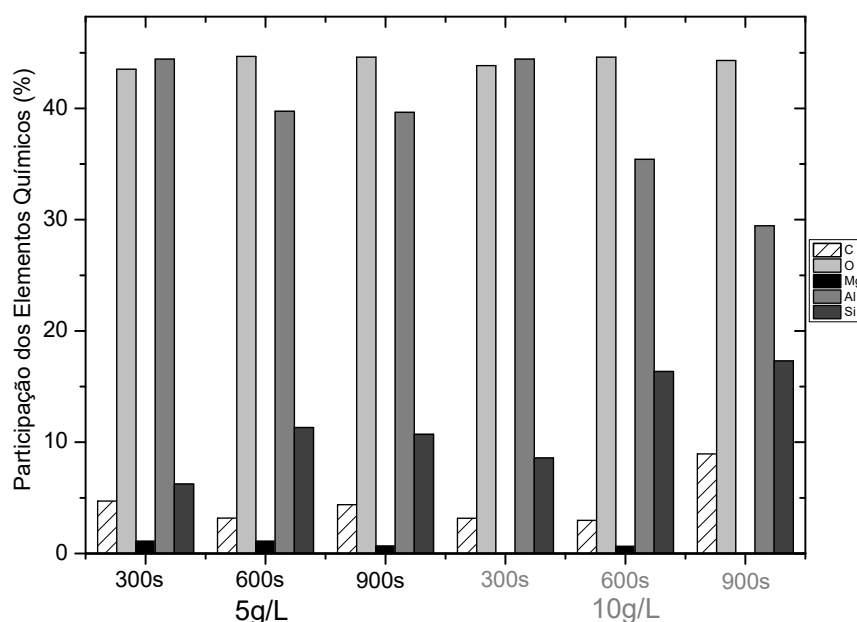
A Tabela 8 e a Figura 25 mostram que o oxigênio e o alumínio apresentam-se em maior porcentagem na composição dos revestimentos, demonstrando a formação de um óxido de alumínio. A forte participação do alumínio em todas as deposições, com porcentagens acima de 44% pode ser atribuída a oxidação do substrato de liga de alumínio

ou até mesmo a ejeção do alumínio fundido pela ação dos microarços, pois não foi avaliada a profundidade de detecção do ensaio. A presença de carbono na amostra pode estar associada a impurezas. Não houve variação significativa das porcentagens de alumínio entre os revestimentos de diferentes concentrações, porém há uma diminuição da proporção do alumínio com o aumento do tempo de deposição, mostrando que a quantidade de alumínio do revestimento não é influenciada pela concentração, mas é influenciada pelo tempo de deposição.

Pela Figura 25 é possível notar que a proporção de silício aumenta com o tempo de deposição e também com a concentração. Sendo assim, a incorporação dos silicatos do resíduo de caulim ao revestimento, parece ser influenciada pelo tempo de deposição e o aumento da concentração de resíduo de caulim na solução eletrolítica leva a um aumento na incorporação do Si nela contida.

A constatação do aumento da proporção de silício no revestimento é importante, pois mostra que os silicatos do resíduo de caulim contidos na solução eletrolítica foram realmente depositados por PEO e, conforme a literatura podem aumentar a resistência a corrosão e ao desgaste mecânico da superfície de alumínio (ANTÔNIO, 2011).

Figura 25 - Proporção atômica dos elementos químicos que compõe os revestimentos, obtida através da técnica de EDS.



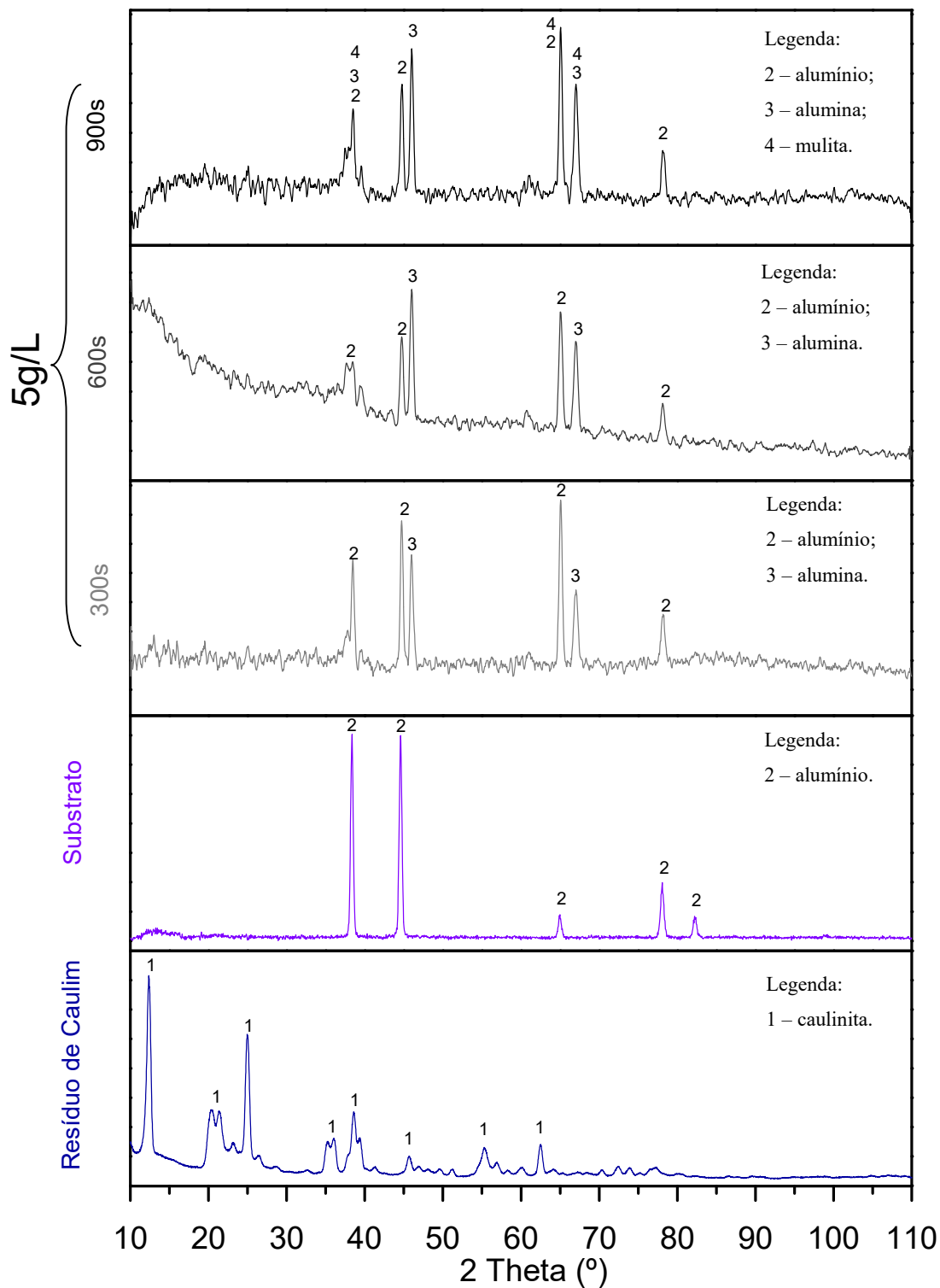
Fonte: O autor (2016).

5.3.2 Estrutura cristalina

As estruturas cristalinas identificadas por DRX, dos componentes dos revestimentos produzidos por PEO usando a concentração de resíduo de caulim de 5 g/L

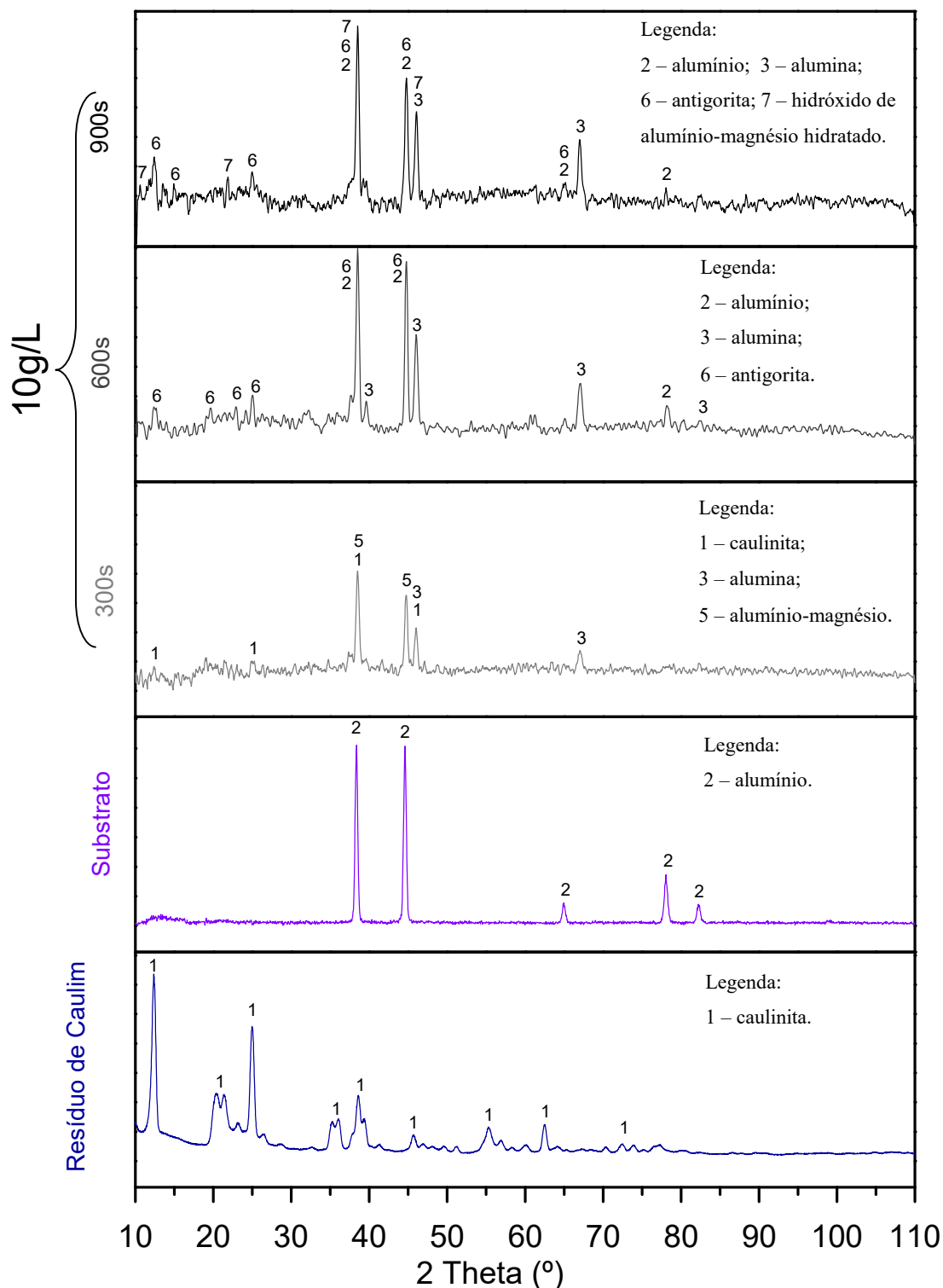
estão apresentadas nos difratogramas da Figura 26 e usando a concentração de resíduo de caulim de 10 g/L estão apresentadas nos difratogramas da Figura 27. Os dados obtidos pela técnica de DRX para a estrutura cristalina dos revestimentos são apresentados na Tabela 10.

Figura 26 - Difratogramas obtidos por DRX dos revestimentos com concentração de 5 g/L, substrato de alumínio e resíduo de caulim.



Fonte: O autor (2017).

Figura 27 - Difratomogramas obtidos por DRX dos revestimentos com concentração de 10 g/L, substrato de alumínio e resíduo de caulim.



Fonte: O autor (2017).

Os difratogramas dos revestimentos com concentração de 5 g/L e tempos de deposição de 300 e 600 s permitiram identificar fases de alumínio (Al) e alumina (Al_2O_3). Para o tempo de deposição de 900 s foram identificadas fases de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). A

presença de alumina e mulita confirmam que foram produzidos revestimentos cerâmicos sobre o substrato de liga de alumínio.

Alumina e mulita possuem características importantes como alta refratariedade, alta resistência ao desgaste e à corrosão, isolamento elétrico e, portanto, podem conferir essas características aos revestimentos (DEHNAVI *et al.*, 2013).

As estruturas cristalinas identificadas nos diferentes revestimentos estão apresentadas na tabela 9.

Tabela 9 - Estrutura cristalina apresentada nos revestimentos por DRX.

Concentração (g/L)	Tempo de deposição (s)	Estrutura Cristalina Apresentada
5	300	Alumínio (Al) e Alumina (Al ₂ O ₃).
	600	Alumínio (Al) e Alumina (Al ₂ O ₃).
	900	Alumínio (Al), Alumina (Al ₂ O ₃) e Mulita (3(Al ₂ O ₃).2(SiO ₂)).
10	300	Caulinita, (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄), Alumina (Al ₂ O ₃) e Alumínio-magnésio (Al _{3.16} Mg _{1.84}).
	600	Alumínio (Al), Alumina (Al ₂ O ₃) e Antigorita (Mg _{3-x} [Si ₂ O ₅](OH) _{4-2x}).
	900	Alumínio (Al), Alumina (Al ₂ O ₃), Antigorita (Mg _{3-x} [Si ₂ O ₅](OH) _{4-2x}) e Hidróxido de Alumínio Magnésio Hidratado (Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₈ ·4.5H ₂ O).

Fonte: O autor (2017).

A mulita é um mineral produzido em temperaturas próximas a 1000° C nos processos convencionais, mostrando que o tratamento por PEO permite obter materiais cerâmicos de altas temperaturas em um sistema cuja temperatura da solução eletrolítica é inferior a 100° C, efeito causado pela ação dos micro-arcos na superfície do substrato (PEREPELTSYN, 2005).

O difratograma dos revestimentos com concentração de 10 g/L, da Figura 26, com os tempos de deposição de 300 e 600 s permitiram identificar fases de alumínio (Al) e alumina (Al_2O_3), assim como o que foi identificado para a concentração de 5 g/L e mesmos tempos. Ainda para o tempo de deposição de 600 s foi identificada Antigorita ($\text{Mg}_{3-x}(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_{4-2x}$). Além do alumínio, alumina e antigorita, para o tempo de deposição de 900s ainda foram identificadas fases de hidróxido de alumínio-magnésio hidratado ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$). Também para o caso dos revestimentos obtidos com a concentração de 10 g/L, a presença de alumina e da antigorita confirmam que foram produzidos revestimentos cerâmicos sobre o substrato de liga de alumínio.

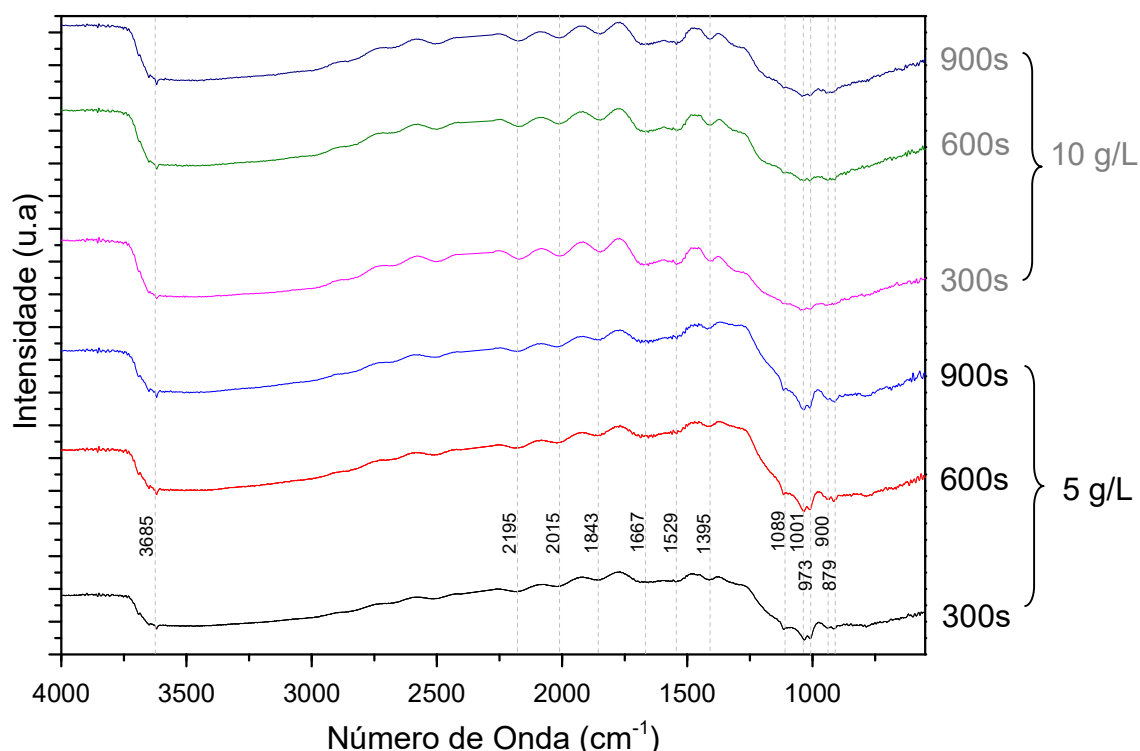
A antigorita é um mineral da família dos filosilicatos e sua estrutura cristalina é similar ao encontrado no grupo caulinita (ROCCA, 2008).

Comparando-se os resultados obtidos por DRX com os resultados obtidos por EDS, é possível perceber compatibilidade. No ensaio de EDS, para ambas as concentrações, foi observada a presença do silício. No ensaio de DRX, para a concentração de 5 g/L, apenas no tempo de deposição de 900 s, foi identificada a presença de estrutura cristalina compatível com mulita, que possui silício em sua composição química. Por DRX no tempo de deposição de 900s na concentração de 5 g/L é apresentado Si, enquanto que, para os outros tempos de deposição, o Si é apresentado pela técnica de EDS. Observa-se que, os revestimentos com concentração de 10 g/L, por EDS, apresentaram silício para os três tempos de deposição, presença ratificada pelo DRX com a apresentação de caulinita para o tempo de deposição de 300 s e antigorita para as deposições com tempo de deposição de 600 e 900 s, ressaltando que, tanto a caulinita quanto a antigorita possuem silício em suas composições.

Comparando-se os resultados obtidos no ensaio de EDS com os obtidos nos ensaios de DRX, observa-se que alguns elementos apresentados por EDS não são apresentados em DRX e vice-versa, como por exemplo o Mg que, para os revestimentos produzidos com a concentração de 5 g/L, são apresentados por EDS e não por DRX. O motivo dessa diferença entre os elementos apresentados nos dois ensaios, pode ser atribuído ao fato de que as análises podem ter detectado pontos distintos da amostra, obtendo resultados diferentes.

5.3.3 Estrutura molecular

A Figura 28 apresenta os espectros de FTIR dos revestimentos para as 2 concentrações e para os três tempos de deposição.

Figura 28 - Espectros obtidos por FTIR para os revestimentos.

Fonte: O autor (2017).

A Tabela 10 apresenta a identificação das bandas características observadas na análise dos revestimentos.

Tabela 10 - Identificação das bandas de vibração na região do infravermelho para os revestimentos.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Identificação das bandas	Referências
3685	O-H	BARATA e ANGÉLICA (2012)
1667	O-H, C=O	SOTTOVIA <i>et. al.</i> (2014)
1529	O-H	SOTTOVIA <i>et. al.</i> (2014) e SOUZA <i>et. al.</i> (2015)
1395	O-H	SOTTOVIA <i>et. al.</i> (2014)
1089	O-H, Si-O	KLOPROGGE <i>et al.</i> (2002) e UNIVERSITY OF TARTU (2015)
973	Al-O, Si-O, Si-Al-O	SOTTOVIA <i>et. al.</i> (2014) e HAANAPPEL (1995)

Fonte: O autor (2017).

As bandas apresentadas na Tabela 10 foram observadas em todos os revestimentos. As bandas de Al-O e Si-Al-O apresentam maior intensidade nos revestimentos depositados na concentração de 5 g/L ratificando os resultados do ensaio de DRX que apresentaram óxidos de alumina e mulita. Para os revestimentos depositados na concentração de 10 g/L a presença de C=O e O-H tiveram maior intensidade nas bandas de 1667 e 1529 cm^{-1} , nesta concentração para o tempo de deposição de 900 s. As bandas de vibração O-H, que aparecem nos revestimentos, podem ser atribuídas a solução aquosa utilizada nas deposições ou a adsorção de umidade na superfície do revestimento (MOURA, 2017).

A banda apresentada no número de onda de 973 cm^{-1} é característica de Al-O/ Si-O/ Si-Al-O (SOTTOVIA *et. al.*, 2014).

5.3.4 Molhabilidade

As Figuras 29 e 30 apresentam a média dos ângulos de contato obtidos no goniômetro usando água sobre a superfície metálica.

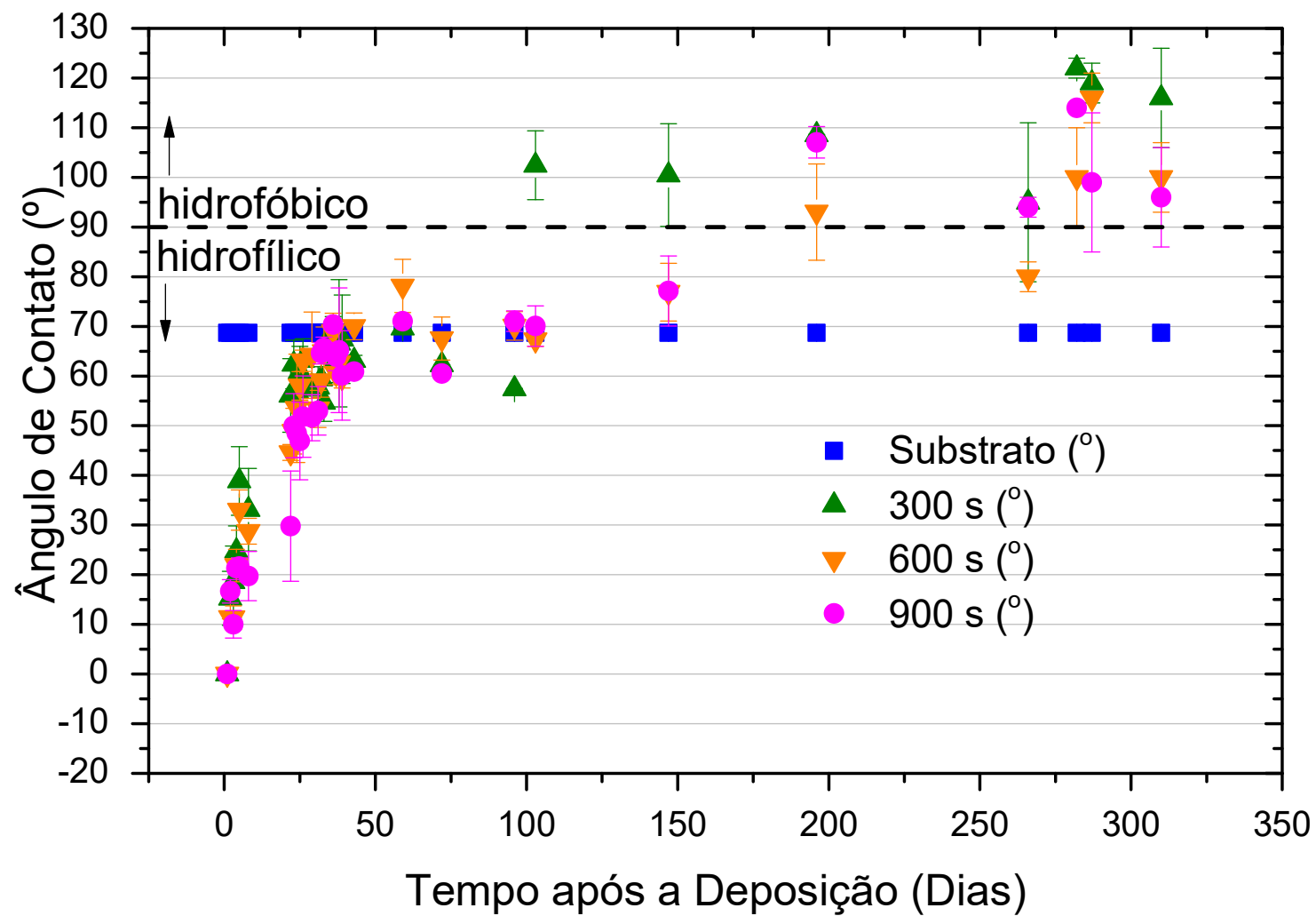
O ângulo de contato dos revestimentos foi aumentando gradativamente com o envelhecimento dos revestimentos. Nota-se pelas figuras 29 e 30, que após 90 dias do período de deposição, o ângulo de contato de todos os revestimentos apresentam valor superior ao do substrato de liga de alumínio sem tratamento ($68,7 \pm 3,2^\circ$).

A média das medidas de ângulo de contato dos revestimentos após 250 dias são apresentados na Figura 31. Observa-se que os valores para o ângulo de contato dos revestimentos obtidos com concentração de 5g/L, após os 250 dias de envelhecimento são todos superiores a 90° , podendo ser classificados como revestimentos hidrofóbicos. Já para os revestimentos obtidos com a concentração de 10g/L, nota-se o comportamento hidrofílico.

Menores ângulos de contato obtidos para os revestimentos produzidos com a concentração de 10 g/L podem ser relacionados com o aumento de poros recobertos por material granular, vistos nas micrografias dos revestimentos obtidas por MEV, que provoca uma maior rugosidade (LUZ *et al.*, 2008).

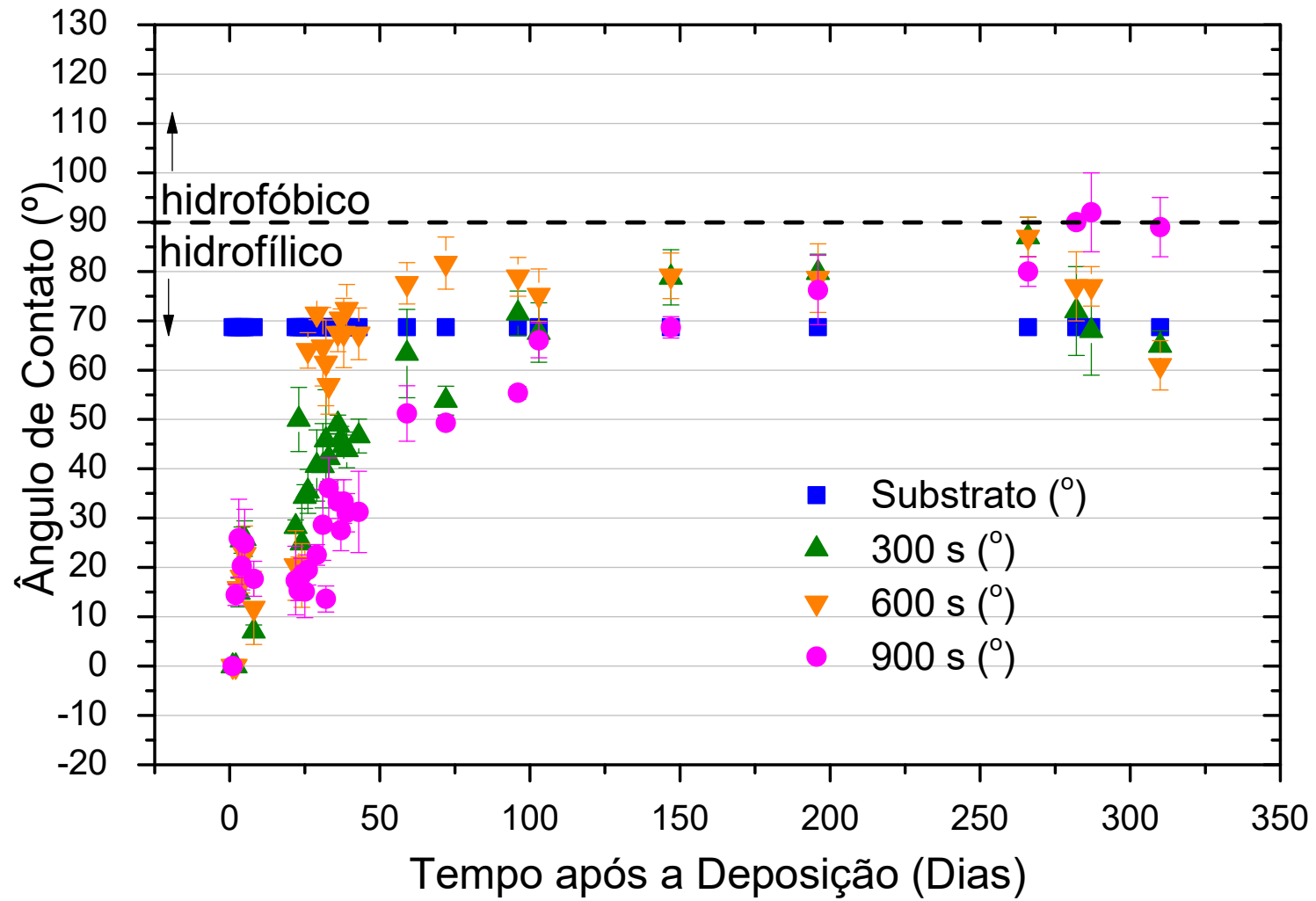
Superfícies não molháveis reduzem o desgaste a corrosão, portanto os revestimentos produzidos com a concentração de 5 g/L de resíduo de caulim possuem uma vantagem muito interessante sobre a liga de alumínio 5052, sobretudo para serem utilizados em situações onde o metal está exposto a ambientes corrosivos, como é o caso dos cascos de embarcações marítimas.

Figura 29 - Medidas dos ângulos de contato do substrato e dos revestimentos obtidos com a concentração de 5 g/L.



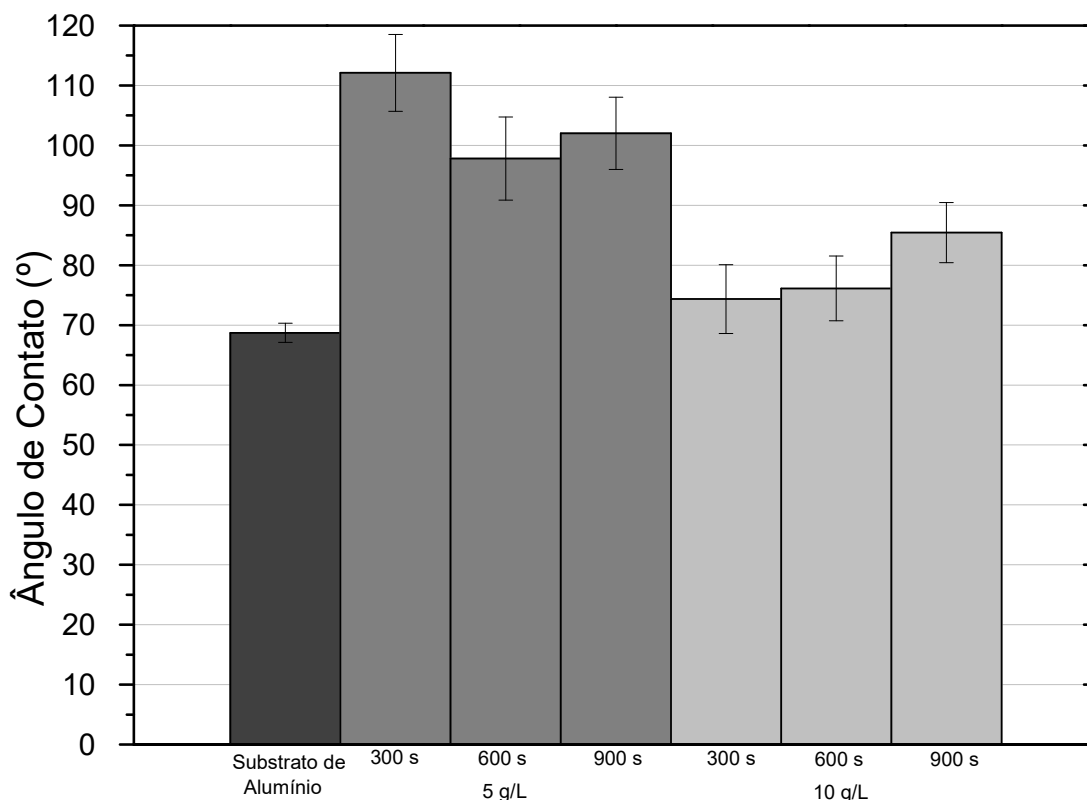
Fonte: O autor (2017).

Figura 30 - Medidas dos ângulos de contato do substrato e dos revestimentos obtidos com a concentração de 10 g/L.



Fonte: O autor (2017)

Figura 31 - Médias das medidas dos ângulos de contato dos revestimentos, obtidas após 90 dias das deposições por PEO.



Fonte: O autor (2017).

Nota-se também na Figura 30 que o ângulo de contato diminui com o aumento da concentração de resíduo de caulim na solução eletrolítica e que, praticamente o ângulo de contato não é influenciado pelo aumento no tempo de deposição das amostras por PEO.

5.3.5 Rugosidade

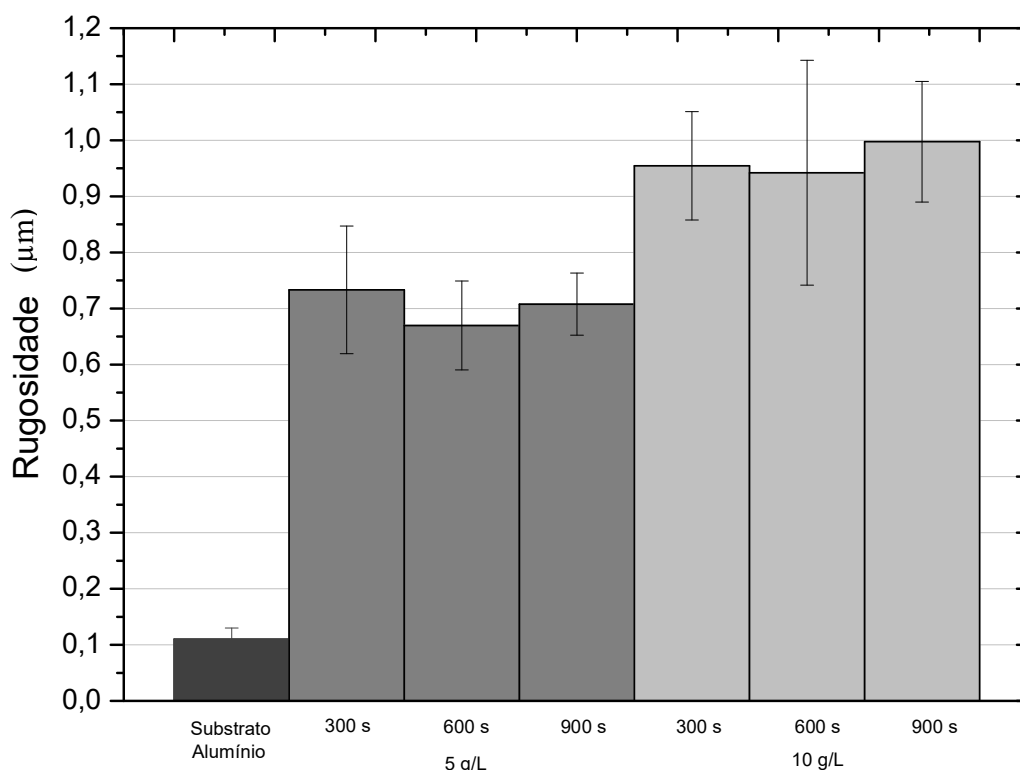
A Figura 32 apresenta o gráfico com os resultados do ensaio de rugosidade do substrato de alumínio e revestimentos.

A análise de rugosidade, feita por perfilometria, dos revestimentos produzidos por PEO, obtiveram valores de rugosidade maiores que o substrato de liga de alumínio sem tratamento. Os resultados apresentados na Figura 32 mostram que a rugosidade dos revestimentos aumenta com o aumento da concentração de resíduo de caulim na solução eletrolítica, já o tempo de deposição não parece influenciar nessa propriedade.

Através da comparação dos resultados de rugosidade dos revestimentos com os resultados obtidos nos ensaios de molhabilidade, é possível constatar que o ângulo de contato da água com a superfície dos revestimentos é menor para os revestimentos que possuem maior rugosidade, mostrando que os revestimentos mais rugosos proporcionam

superfícies hidrofílicas e os revestimentos menos rugosos proporcionam superfícies hidrofóbicas.

Figura 32 - Rugosidade (Ra) do substrato de liga de alumínio e revestimentos.



Fonte: O autor (2017).

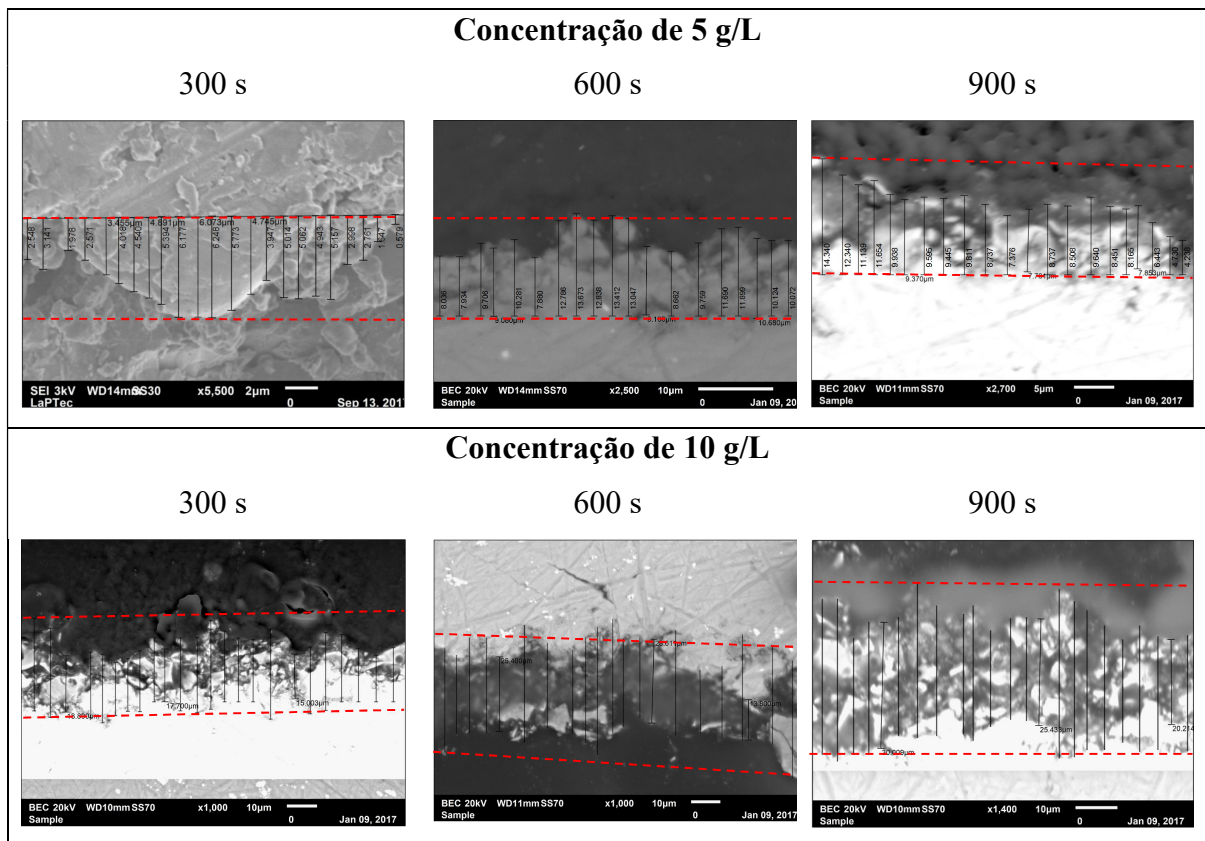
5.3.6 Espessuras dos revestimentos

A determinação das espessuras dos revestimentos, foram obtidas a partir de micrografias como apresentadas na Figura 33.

As médias das espessuras obtidas para os diferentes revestimentos produzidos em diferentes tempos de deposição e concentração estão expressas na Figura 34.

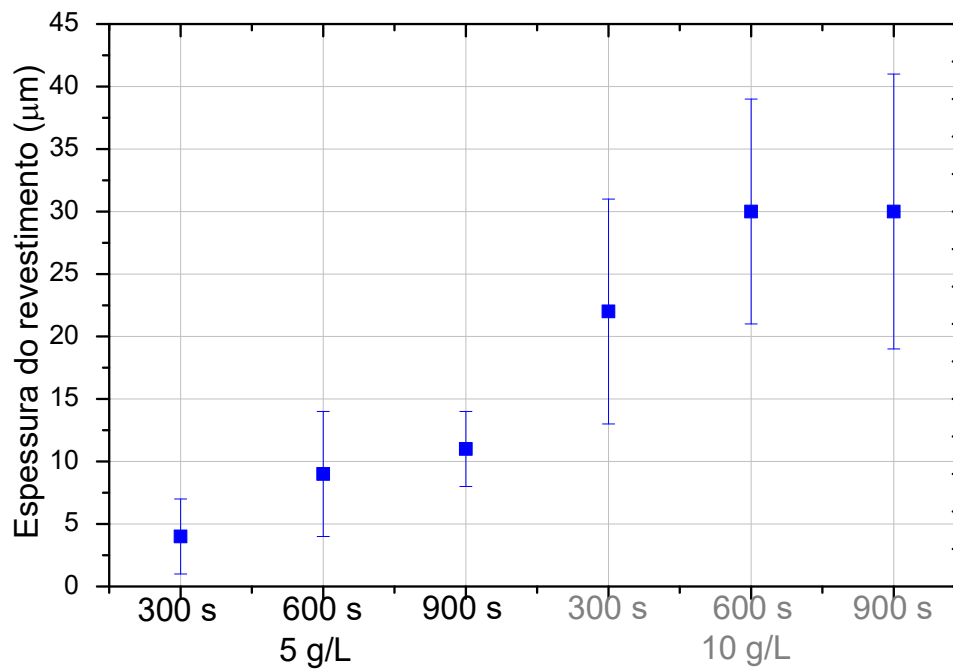
É possível observar que a espessura do revestimento aumenta com o tempo de deposição entre 300 e 600 s. Entre 600 e 900 s não é observado aumento expressivo da espessura, indicando saturação. A espessura é muito influenciada pela concentração de resíduo de caulim na solução eletrolítica, sendo que a espessura dos revestimento aumenta com o aumento da concentração de resíduo de caulim na solução eletrolítica de 5 para 10 g/L. Esses resultados estão de acordo com a literatura, uma vez que a espessura do revestimento pode aumentar pela oxidação do alumínio que sai através dos canais de descarga (GU *et al.*, 2007) e pela concentração na solução eletrolítica (YEROKHIN *et al.*, 1999).

Figura 33 - Micrografias apresentando a espessura dos revestimentos produzidos com a concentração de 5 g/L e 10 g/L de resíduo de caulim, destacando a região do revestimento.



Fonte: O autor (2016).

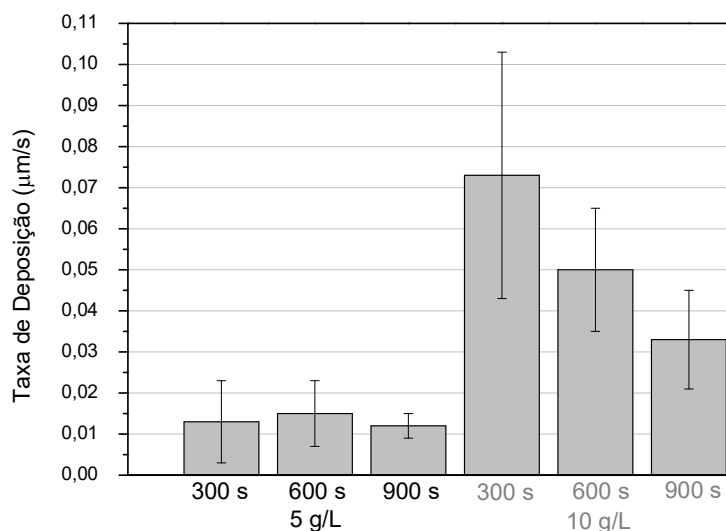
Figura 34 - Espessura dos revestimentos.



Fonte: O autor (2017).

Os resultados dos valores da taxa de deposição podem ser observados na Figura 35. Observa-se que a taxa de deposição diminui com o aumento do tempo de deposição, indicando haver uma saturação para a deposição com o tempo. Porém nota-se que o aumento da concentração do resíduo na solução eletrolítica leva um aumento na taxa de deposição. A redução da taxa de deposição é mais significativa para os revestimentos com concentração de 10 g/L.

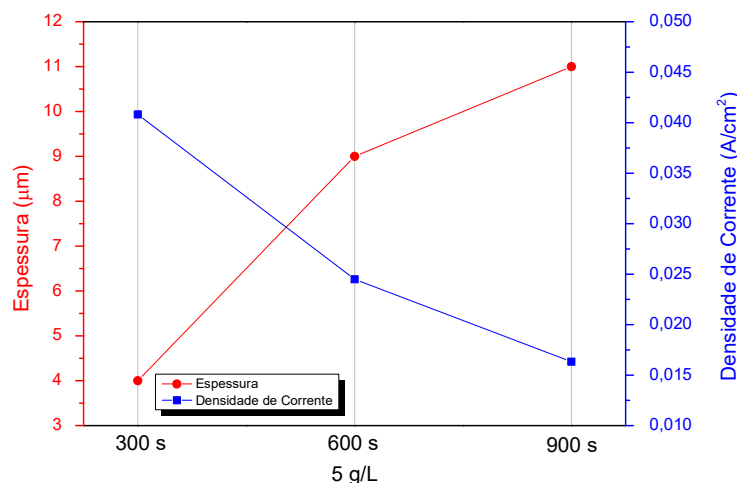
Figura 35 - Taxa de Deposição dos revestimentos.



Fonte: O autor (2017).

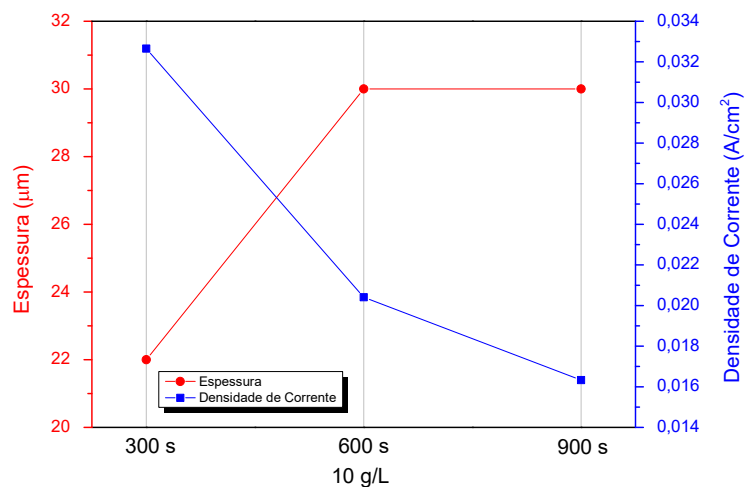
Pelo trabalho de Dehnavi *et al.*, (2013), foi observado que a espessura do revestimento aumentou com o aumento da densidade de corrente, portanto nas Figuras 36 e 37 são apresentados gráficos com as médias de densidade de corrente e espessura dos revestimentos para verificar se o trabalho obteve resultado semelhante.

Figura 36 - Comparação entre as espessuras dos revestimentos e a densidade de corrente durante as deposições por PEO com a concentração de 5 g/L.



Fonte: O autor (2017).

Figura 37 - Comparação entre as espessuras dos revestimentos e a densidade de corrente durante as deposições por PEO com a concentração de 10 g/L.



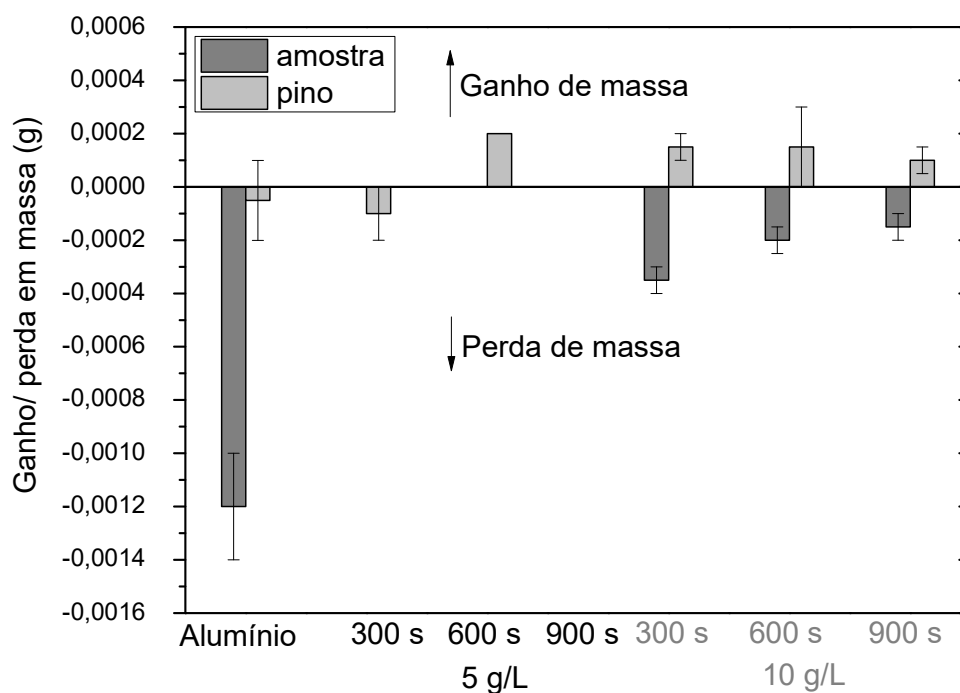
Fonte: O autor (2017).

As Figuras 36 e 37 mostram que este trabalho obteve resultados opostos aos obtidos por Dehnavi *et al* (2013), pois as espessuras dos revestimentos aumentaram com a queda na densidade de corrente.

5.3.7 Resistência ao Desgaste Mecânico

A Figura 38 apresenta os valores de perda de massa dos revestimentos, da superfície de alumínio sem tratamento e do pino de aço utilizado no ensaio.

Figura 38 - Diferenças de massa entre as amostras antes do ensaio de desgaste por pino sobre disco e depois do ensaio.



Fonte: O autor (2017).

Os resultados mostram que os revestimentos obtidos com 5g/L a perda de massa é zero e para os revestimentos obtidos com concentração de 10g/L a perda de massa é inferior ao que se observa para o alumínio sem tratamento. Desta forma podemos afirmar que os revestimentos produzidos por PEO, contendo resíduo de caulim na solução eletrolítica, são mais resistentes ao desgaste mecânico do que o substrato de liga de alumínio sem tratamento.

Vale destacar os resultados obtidos com o revestimento produzido com a concentração de 5 g/L e tempo de deposição de 900 s. O ensaio mostra que o pino e o revestimento não sofreram perda e nem ganho de massa, mostrando sua resistência ao desgaste superior aos demais revestimentos produzidos e não demonstrando ser uma superfície abrasiva.

A Tabela 11 apresenta as medidas das larguras dos desgastes após o ensaio de desgaste por pino sobre disco e a Figura 39 apresenta as micrografias do substrato de liga de alumínio e dos revestimentos.

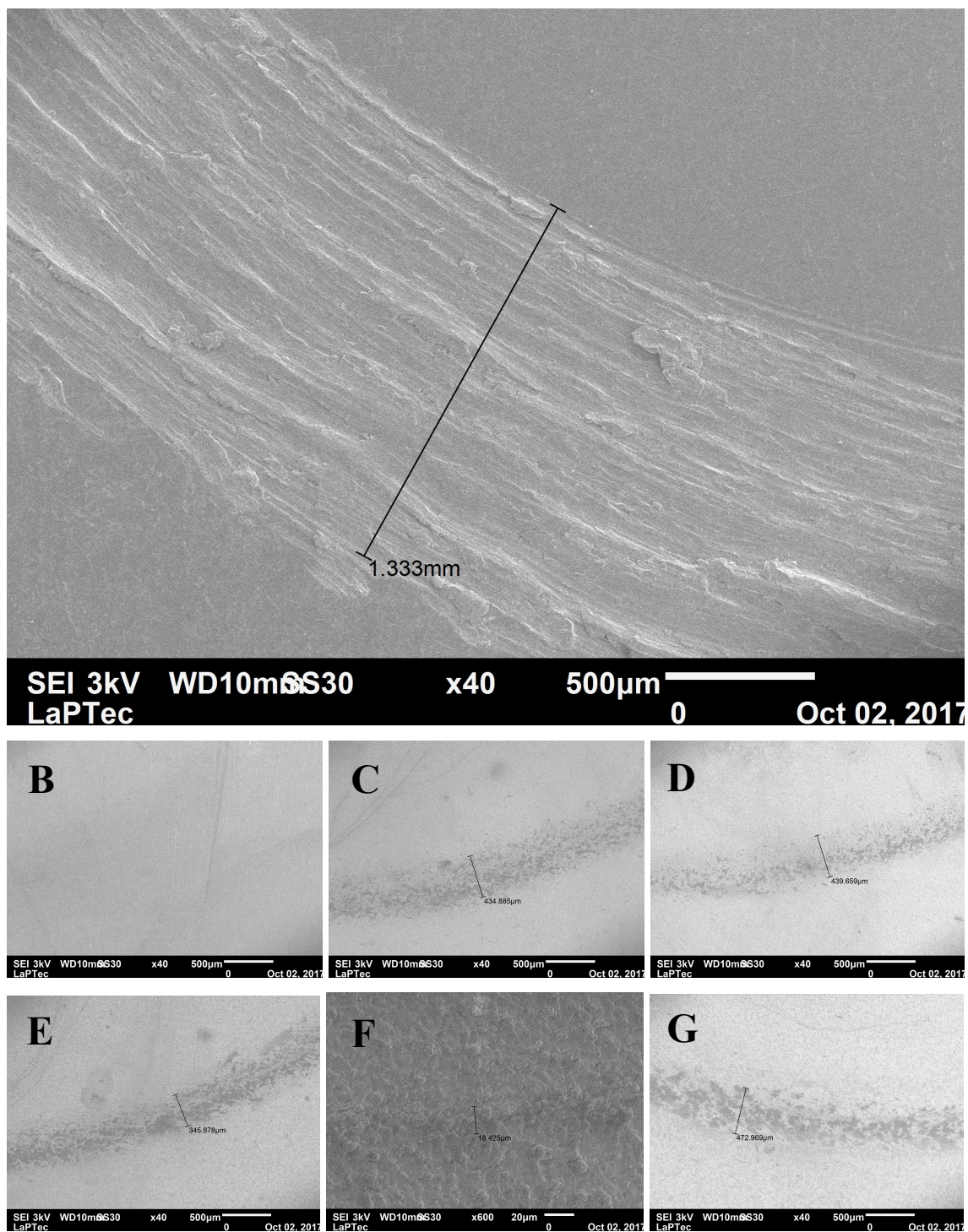
O substrato sem tratamento obteve desgaste maior do que os revestimentos. O revestimento com a concentração de 5 g/L e 300 s de deposição não apresentou desgaste na micrografia. Os outros revestimentos apresentaram ranhura inferior a 480 μm enquanto o substrato de alumínio sem tratamento apresentou ranhura com largura de 1,333 mm.

Tabela 11 - Espessura do desgaste provocado pelo ensaio de pino sobre disco.

Substrato sem tratamento	1,333 mm
5 g 300s	0
5 g 600s	435 μm
5 g 900 s	440 μm
10 g 300 s	346 μm
10 g 600 s	18 μm
10 g 900 s	473 μm

Fonte: O autor (2017).

Figura 39 - Micrografias do (A) substrato de liga de alumínio, e revestimentos: (B) 5 g/L e 300 s; (C) 5 g/L e 600 s; (D) 5 g/L e 900 s; (E) 10 g/L e 300s; (F) 10 g/L e 600 s; (G) 10 g/L e 900 s.



Fonte: O autor (2017).

6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O resíduo de caulim é composto por partículas de formatos pseudo-hexagonais e granulometria muito fina, sua composição é compatível com a do caulim original, demonstrando que o resíduo de caulim possui alta pureza, confirmado pelo EDS e DRX.

A presença de silício no resíduo de caulim demonstra que esse resíduo pode ser adicionado quando se quer utilizar soluções eletrolíticas ricas em Si para tratamentos por PEO.

Nos processos de tratamento superficial por PEO utilizando resíduo de caulim na solução eletrolítica nas concentrações de 5 g/L e 10 g/L, o aumento do tempo de deposição provoca a redução de poros, aumento das estruturas de coalescência, aumento da rugosidade, aumento da espessura de 300s para 600s, redução da taxa de deposição, redução de densidade de corrente. A redução na densidade de corrente durante as deposições por PEO provoca o aumento da espessura dos revestimentos.

Para o ensaio de molhabilidade analisando-se os resultados após 90 dias das deposições, é possível concluir que o tempo de deposição não influencia nos resultados. A concentração de resíduo de caulim na solução eletrolítica sim influencia nos resultados. Os revestimentos depositados com concentração de 5 g/L apresentaram comportamento hidrofóbico com ângulos de contato acima de 90° após 250 dias, enquanto que os revestimentos depositados com concentração de 10 g/L apresentaram comportamento hidrofílico com ângulos de contato menores de 90°, porém ainda assim podem ser considerados menos hidrofílicos que o substrato de liga de alumínio sem tratamento.

O tratamento em substrato de alumínio por PEO utilizando solução eletrolítica de caulim produz um revestimento rugoso, cuja morfologia se caracteriza por apresentar poros e regiões de coalescência. A composição química elementar desses revestimentos apresenta Al, Si, O e Mg, elementos presentes na liga de alumínio e na solução eletrolítica. Esses revestimentos são compostos por material cerâmico e apresenta estrutura cristalina correspondente a alumina. Para a concentração de 5 g/L de resíduo de caulim e tempo de deposição de 900 s também se forma estrutura cristalina correspondente a mulita, enquanto que para a concentração de 10 g/L resíduo de caulim e tempo de deposição de 600 s e 900 s se forma estrutura cristalina correspondente a antigorita e hidróxido de alumínio-magnésio hidratado. Os compostos caracterizam-se por boa estabilidade química, alta refratariedade, capacidade de suportar altas temperaturas e maior resistência ao desgaste mecânico, possibilitando o seu uso no desenvolvimento de novas tecnologias de materiais.

Considerando-se as análises realizadas nos revestimentos, os melhores resultados foram obtidos no revestimento produzido com a concentração de 5 g/L de resíduo de caulim na solução eletrolítica e tempo de deposição de 900 s. Trata-se de um revestimento rugoso, hidrofóbico, com elevada resistência ao desgaste mecânico e capacidade de refratariedade devido estrutura cristalina compatível com mulita, portanto possui importantes vantagens em relação a liga de alumínio sem tratamento, podendo ser utilizado na composição de produtos que trabalham em ambientes agressivos como na indústria naval e aeronáutica.

7 TRABALHOS FUTUROS

Fazer testes de corrosão nos revestimentos e outros testes direcionados para usos específicos desse material.

Avaliar a deposição usando resíduo de caulim em outras concentrações.

Caracterizar a solução eletrolítica após a deposição por PEO utilizando as técnicas de MEV, EDS E DRX para identificar se há alguma alteração no resíduo de caulim da solução após o tratamento.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6834**. Alumínio e suas ligas – Classificação da composição química. 2006.

ALVES JR., C. **Aplicação das Técnicas de Radiação na Caracterização dos Materiais**. Livro Digital.

ANJOS, C. **Utilização de Resíduos de Caulim em Tijolos de Solo-Cal**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande - PB, 2011.

ANTÔNIO, C. A. **Deposição de Filmes por Plasma Eletrolítico em Ligas de Alumínio**. Dissertação de Mestrado do Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP Sorocaba. 2011.

BARATA, M. S. **Aproveitamento dos resíduos caulínicos das indústrias de beneficiamento de caulim da região amazônica como matéria prima para a fabricação de um material de construção (pozolanas)**. 2007. 396 p. Tese (doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

BARATA, M. S. e ANGÉLICA, R. S. **Caracterização dos resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade**. Revista Cerâmica 58, p. 36-42. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará. 2012.

BARATI, N.; MELETIS, E. I.; FARD, F. G.; YEROKHIN, A.; RASTEGARI, S. E FAGHIHI-SANI, M. A. **Al₂O₃-ZrO₂ nanostructured coatings using DC plasma electrolytic oxidation to improve tribological properties of Al substrates**. Applied Surface Science 356, p. 927-934. Elsevier. 2015.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL/ MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. CETEM/MCT. **Rochas e minerais industriais – Usos e especificações**. Rio de Janeiro. 2005.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL/ MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. CETEM/MCT. **Rochas e minerais industriais – Usos e especificações**. 2ª edição. Cap.12. Rio de Janeiro. 2008.

DEHNAVI, V.; LUAN, B.; LIU, X. Y.; SHOESMITH, D. W.; ROHANI, S. **Production of ceramic coating on AA6061 aluminum alloy using plasma electrolytic oxidation**. Association for Iron & Steel Technology. v. 3, p. 2247-2254. 2013

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. DNPM. **Universo da mineração brasileira.** Brasília, 2007. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/acervo/publicacoes>>. Acessado em junho de 2016.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. DNPM. **Economia mineral do Brasil.** Brasília, 2009. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/acervo/publicacoes>>. Acessado em junho de 2016.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. DNPM. **Sumário mineral.** Brasília, 2014. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/acervo/publicacoes>>. Acessado em junho de 2016.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. DNPM. **Informe mineral. 1º/2015.** Brasília, 2015. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/acervo/publicacoes>>. Acessado em junho de 2016).

GU, W. C.; LV, G. H.; CHEN, G. L.; CHEN, H.; FENG, W.; YANG, S. **Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic of aluminium alloy.** Materials Science and Engineering. v. 447, p. 158-162. 2007.

GUPTA, P.; TENHUNDFELD, G.; DAIGLE, E.O.; RYABKOV, D. **Electrolytic plasma technology: Science and engineering – Na overview.** Surface and Coatings Technology. v. 201, p. 8746-8760. 2007.

HAANAPPEL, V. A. C.; CORBACH, H. D. V.; FRANSEN, T.; GELLINGS, T. J. **Properties of alumina films prepared by low-pressure metal-organic chemical vapour deposition.** Surface and Coatings Technology, v. 72, p. 13-22. 1995.

HILDEBRANDO, E. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim.** Cerâmica. v. 58, no. 348. 2012.

HUSSEIN, R. O.; NIE, X., NORTHWOOD, D. O.; YEROKHIN, A.; MATTHEWS, A. **Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process.** Journal of Physics D: Applied Physics. v. 43. No. 10. 2010.

IMERYS NO PARÁ, 2016. **Caulim: O produto.** Disponível em <<http://www.imerysnopara.com.br>>. Acessado em agosto de 2016.

IZUMI, F. **Produção e Caracterização de Filmes Finos Amorfos para aplicações em dispositivos fotônicos.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Microeletrônica da USP. p. 56 de 100. 2012.

- KARMANOV, I. **Wetting or non-wetting liquid?** Physics Education. v. 35. no. 6. p. 435-438. 2000.
- KLOPROGGE, J. T.; RUAN, H. D.; FROST, R. L. **Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspore.** Journal of materials Science. v.37. issue 6. p. 1121-1129. 2002.
- LUZ, A. B. e DAMASCENO, E. C. **Caulim: um mineral industrial importante.** CETEM/CNPq. Capítulo 1. p. 3-11. Rio de Janeiro. 1993.
- LUZ, A. B.; et al. Rochas e Minerais Industriais. CETEM/2008, 2ª Edição. **Argila – Caulim.** Capítulo 12. p. 255-294. 2008.
- LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. **Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários.** Cerâmica v. 54. Pág 174-183. 2008.
- MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais: uma introdução.** Rio de Janeiro: E-papers serviços editoriais. 2002.
- MARTELLI, M. C. **Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduos de caulins das regiões do Rio Capim e do Rio Jarí – Brasil.** 160p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém. 2006.
- MARTIN, J., NOMINÉ, A., BROCHARD, F., BRIANÇON, J.L., NOEL, C., BELMONTE, T. **Delay in micro-discharges appearance during PEO of Al: Evidence of a mechanism of charge accumulation at the electrolyte/ oxide interface.** Applied Surface Science v. 410, p. 29-41. 2017.
- MARTINELLI, A. C., BARRADA R. V., FERREIRA S. A. D., FREITAS, M. B. J. G., LELIS, M. F. F. **Avaliação da lixiviação do cádmio e níquel provenientes da degradação de baterias níquel-cádmio em uma coluna de solo.** Química Nova. v. 37, n.3, p. 465-472. 2014.
- MATYKINA, E.; ARRABAL, R.; MOHEDANO, M.; MINGO, B.; GONZALEZ, J.; PARDO, A.; MERINO, M. C. **Recent advances in energy eficiente PEO processing of aluminium alloys.** Transaction Nonferrous Metals Society of China. v. 27, p. 1439-1454. 2017.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. MME. **Relatório Técnico 39: Perfil do Caulim.** Brasília. 2009.
- MOURA, G. B. **Revestimento produzido por oxidação eletrolítica a plasma em alumínio. Propriedades elétricas.** Novas Edições Acadêmicas. p.39-46. 2017.

- MYERS, D. *Surfave, interfaces and colloids*. New York: VCH Publishers. cap. 17. p. 349-357. 1990.
- NEWELL, J. **Fundamentos da Moderna Engenharia e Ciência dos Materiais**. Rowan University. Editora LTC. p. 68-71, 114-115, 180, 262. 2010.
- NIELSEN, G. F. e RANGEL E. C.; **Characterization of Aluminum Oxide-Containing Organic Films**, Resumo publicado nos anais do 18º International Colloquium on Plasma Processes, p. 175, Nantes, França. 2011.
- NÓBREGA, A. **Potencial de Aproveitamento de Resíduos de Caulim Paraibano para o desenvolvimento de Argamassas de Múltiplo uso**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana. Universidade Federal da Paraíba. Paraíba. 2007.
- PEREPELTSYN, V.A.; KORMINA, I.V.; KARPETS, P.A. **Materials composition and properties of refractory bauxites. Refractories and industrial ceramics**. Translated from *Novye Ogneupory*, No. 8, p. 66 – 73. 2005.
- SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S. P. **Standard transition aluminas. Electron microscopy studies**. *Materials research*. v. 3, no. 4, p. 104-114. 2000.
- SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. 6a edição. São Paulo: Pearson. p.3; 44-57; 93-102; 264. 2008.
- SMITH, W. F. e HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciências dos Materiais**. 5a edição. AcMGH. p. 2-11, 168-169, 201-202, 297-299, 399, 415-417, 481, 512. 2012.
- SNIZHKO, L. O.; YEROKHIN, A. L.; GUREVINA, N. L.; PATALAKHA, V. A.; MATTHEWS, A. **Excessive oxygen evolution during plasma electrolytic oxidation of aluminium**. Elsevier. *Thin solid films* v.516. p. 460-464. 2007.
- ROCCA, R. R. **Estudo comparativo entre as propriedades dos centros luminescentes e paramagnéticos da Antigorita e da Lizardita do grupo da serpentine: $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$** . Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação do instituto de física. Universidade de São Paulo. Depto. de Física Nuclear. São Paulo. 95 p. 2008.
- SOTTOVIA, L.; ANTUNES, M. L. P.; ANTONIO, C. A.; RANGEL, E. C.; CRUZ, N. C. **Thin films produced on 5052 aluminium alloy by plasma electrolytic oxydation with red mud-containing electrolytes**. *Materials research*. p. 1404-1409. 2014.
- SOUZA, C. S.; ANTUNES, M. L. P.; VALENTINA, L. V. O. D.; RANGEL, E. C.; CRUZ, N. C. **Estudo da viabilidade de produção de camada cerâmica em liga de alumínio, a partir pó de exaustão de areia de fundição proveniente do processo de fundição, utilizando plasma eletrolítico**. In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica. p. 3014-3024. 2015.

TIMÓTEO JR. **Anodização para obtenção de membranas cerâmicas**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade federal do Rio Grande do Norte. 68 p. Natal. 2007.

TORGAL, F. P. **Breve análise da estratégia da União Europeia para a eficiência energética do ambiente construído**. Revista da Antac. Ambiente Construído. v. 13, no. 4. Porto Alegre. 2013.

UNIVERSITY OF TARTU. **IR spectrum of quartz**. Disponível em: <http://tera.chem.ut.ee/IR_spectra>. Acessado em outubro de 2016.

YANG, W.; WANG, J.; XU, D.; LI, J.; CHEN, T. **Characterization and formation mechanism of grey micro-arc oxidation coatings on magnesium alloy**. Surface & coatings technology 283. Elsevier. P.281-285. 2015.

YAO, Z.; XIA, Q.; JU, P.; WANG, J.; SU, P.; LI, D.; JIANG, Z. **Investigation of absorptance and emissivity of thermal control coatings on Mg-Li alloys and OES analysis during PEO process**. Scientific reports 6. Article no. 29563. 2016.

YEROKHIN. A. L.; LYUBIMOV, V. V.; ASHITKOV, R. V. **Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys**. Elsevier. Ceramics international. v. 24. Issue 1. p. 1-6. 1998.

YEROKHIN, A. L.; NIE, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A.; DOWEY, S. J. **Plasma electrolysis for surface engineering**. Surface and coating technology. v.122. p.73-93. 1999.

YEROKHIN, A. L.; SNIZHKO, L. O.; GUREVINA, N. L.; LEYLAND, A.; PILKINGTON, A.; MATTHEWS, A. **Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy**. Surface and coatings technology. v.177-178. p. 779-783. 2004.