



Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho"
Programa Interunidades



Mestrado

Engenharia Civil e Ambiental

LÍVIA SOTTOVIA

**UTILIZAÇÃO DE LAMA VERMELHA PARA OXIDAÇÃO
ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA DE LIGA DE ALUMÍNIO**

Bauru
2015



LÍVIA SOTTOVIA

**UTILIZAÇÃO DE LAMA VERMELHA 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.

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

Bauru

2015



Sottovia, Livia.

Utilização de lama vermelha para oxidação eletrolítica assistida por plasma de liga de alumínio / Livia Sottovia, 2015

154 f.: il.

Orientador: Maria Lúcia Pereira Antunes

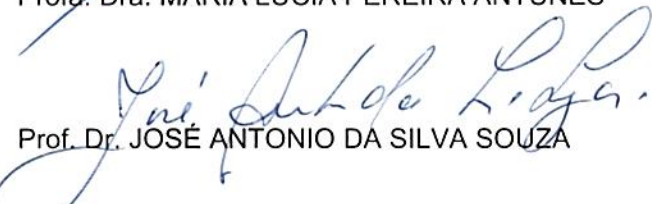
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2015

1. Lama vermelha. 2. Oxidação eletrolítica. 3. Revestimentos. 4. Cerâmica. 5. Alumínio. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LÍVIA SOTTOVIA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL, DO(A) FACULDADE DE ENGENHARIA DE BAURU.

Aos 28 dias do mês de julho do ano de 2015, às 14:00 horas, no(a) CAMPUS EXPERIMENTAL DE SOROCABA, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES do(a) Engenharia Ambiental / Unidade de Sorocaba, Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO DA SILVA SOUZA do(a) Faculdade de Engenharia Química / Universidade Federal do Pará, Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ do(a) Engenharia de Controle e Automação / Unidade de Sorocaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LÍVIA SOTTOVIA, intitulada "UTILIZAÇÃO DE LAMA VERMELHA 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


Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO DA SILVA SOUZA


Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ

PROPOSTA DE ALTERAÇÃO DO TÍTULO

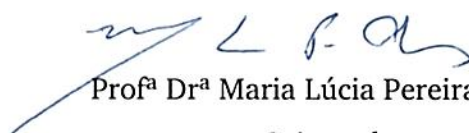
A BANCA EXAMINADORA PROPÕE A ALTERAÇÃO DO TÍTULO DO TRABALHO DA
ALUNA: LÍVIA SOTTOVIA

DE: "UTILIZAÇÃO DE LAMA VERMELHA PARA OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA
POR PLASMA EM LIGA DE ALUMÍNIO"

PARA:

"UTILIZAÇÃO DE LAMA VERMELHA PARA OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA
ASSISTIDA POR PLASMA DE LIGA DE ALUMÍNIO"

Bauru, 28 de julho de 2015.


Profª Drª Maria Lúcia Pereira Antunes
Orientadora

Aos meus pais Liseti e Luiz, que me apoiaram não só neste trabalho, mas durante toda minha vida, que sempre estiveram presentes nos momentos difíceis, que compartilharam comigo suas experiências e sabedoria, me ajudaram neste trabalho e nunca me deixaram desistir.

Ao meu namorado, colega de profissão e amigo de todas as horas, Felipe Stark, que me apoiou e ajudou neste trabalho, me compreendeu, consolou e incentivou.

Este trabalho é dedicado a vocês.

AGRADECIMENTOS

À professora e orientadora Maria Lúcia Pereira Antunes, que devo muito agradecer, pela orientação, não só neste trabalho, mas na vida profissional, pelo conhecimento comigo compartilhado, por toda a dedicação e paciência, pelo apoio nos momentos difíceis, pela confiança em mim depositada, pelo ótimo convívio, pela amizade e pela oportunidade acadêmica proporcionada.

Ao professor Nilson Cristino da Cruz por ter permitido o uso dos equipamentos para a execução deste trabalho, pelos ensinamentos e conhecimentos compartilhados, pelo apoio e também pela paciência e amizade.

À professora Elidiane Cipriano Rangel pelo uso dos equipamentos do laboratório, pelo conhecimento, pela ajuda na análise dos resultados, pela amizade e pelo ótimo convívio.

Ao professor e coordenador do programa de Engenharia Civil e Ambiental, Heraldo Luiz Giacheti, por todo apoio ao projeto. E também aos funcionários da secretaria de pós-graduação, Gustavo, Célia, Fábio e Diego.

Ao Rafael Parra Ribeiro, por todas as análises feitas por Microscopia Eletrônica, e Difração de Raios-X, pelo suporte técnico, além de todo o apoio e amizade.

Ao colega e amigo César Augusto Antônio, por ter me ensinado os primeiros passos do trabalho, por toda a ajuda durante os experimentos, troca de informações e pela paciência. Também agradeço aos seus alunos, Pedro e Artur.

Ao Gustavo Berger Moura pelas medições de corrente parasita dos revestimentos.

Ao Bruno Gianelli pelas medições de espessura por ultrassom, apesar de não terem entrado na versão final.

Ao Bruno Oliveira e Felipe Saura pelos ensaios de pino-sobre-disco.

Ao Joaquim Olímpio Pereira Neto e à Faculdade de Tecnologia (FATEC) pela ajuda nos cortes das amostras tratadas.

Aos alunos de graduação: Andrea, Beatriz e Eduarda, pela ajuda no polimento das amostras; Diego Bochichi pelo corte dos primeiros substratos e Marcos Bini pelo corte dos substratos seguintes.

Aos professores Sandro Donnini Mancini, Alexandre Marco da Silva, Steven Frederick Durrant, José Roberto Ribeiro Bortoleto e Luiza Amalia Pinto Cantão pelo convívio, pela paciência, pelo apoio e pelo conhecimento.

Aos meus colegas e amigos de laboratório: Rita Rangel, Rosana Fernandes, Carime Souza, Hudson Brisola, Michel Chaves, Arianna Sassaroli, Juliana Piraja, Isabela Marques, Amanda Maia, Janine Sanches, Telma Cardoso, Márcia Santos, Diego Rossi, Tamires Araújo, Eduardo Prado, Abedin Talouki, Michelle Ayres, Felipe Battaglin, Ricardo Hosokawa, Yara Quilles, José Zapata, Péricles Sant'Ana, Artur Lopes e Mariana Reis pela ajuda, por terem compartilhado bons momentos e conhecimento comigo, além do apoio nas horas difíceis.

Ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da UNESP de Sorocaba.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade. ”

(Marie Curie)

Resumo

A lama vermelha é um resíduo alcalino do processo Bayer, sendo descartada pela indústria e oferecendo riscos ambientais. Ela é rica em óxidos de Al, Ca, Si, Fe e Ti e por suas características tem sido estudada em diferentes áreas. Recentemente, alguns estudos apontaram seu uso como revestimento de metais. A oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO) vem se destacando por ser empregado industrialmente, uma vez que essa técnica permite o revestimento de peças de qualquer geometria, podendo revestir peças externa e internamente, além de não utilizar compostos nocivos ao meio ambiente. Assim, por suas propriedades, neste estudo a lama vermelha foi utilizada para a fabricação de revestimentos em liga de alumínio 5052 através de PEO, visando a proteção contra desgaste mecânico e também à valorização deste resíduo. O planejamento de experimentos seguiu o fatorial 2^3 , onde foram variados os parâmetros de frequência (200 e 300 Hz), tempo de deposição (10 e 20 minutos) e concentração da solução eletrolítica composta por lama vermelha (1 e 5 g/L). A voltagem foi mantida constante e com valor de 600 V para todas as deposições, o ciclo de trabalho foi de 60% também para todas as deposições. Reusos da solução também foram estudados. A lama vermelha foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia (MEV/EDS), Difratometria de Raios-X (DRX) e Espectroscopia no Infravermelho (FTIR). Os revestimentos foram analisados por MEV/EDS, DRX, FTIR, rugosidade, molhabilidade, energia de superfície, corrente parasita e ensaio de desgaste por pino-sobre-disco. A lama vermelha apresentou ser composta por C, O, Na, Al, Si, Ca, Ti, Fe, S e P, nas fases de rutilo, hematita, magnetita, goetita, gibbsita, quartzo, óxido de silício, alumina, caolinita, sodalita e calcita. Os revestimentos apresentaram O, Mg, Na, Al, Si, Ca, Ti, Fe, S e P. As fases de alumínio metálico, alumina, espinélio, titânio, ferro e ferro titânio foram identificadas nos revestimentos, sendo que em duas séries, os picos de alumina podem ser atribuídos à alumina alfa. A análise de FTIR mostrou a presença das ligações de Al-O, Si-O, Si-Al-O, O-H e Fe-O. Os revestimentos tiveram maior rugosidade que o alumínio, variando de 0,33 a 1,35 μm . A espessura variou de 4,18 a 23,13 μm . Os revestimentos são hidrofílicos, predominado a energia dispersiva. Alguns revestimentos melhoram em 100% a resistência ao desgaste mecânico do alumínio.

Palavras-chave: lama vermelha; resíduo do processo Bayer; plasma eletrolítico; revestimento cerâmico; alumínio 5052.

Abstract

Red mud is an alkaline residue of Bayer process, being discarded by industry, which can contaminate groundwater and surface water, beyond the risk of containment burst. It contains Al, Ca, Si, Fe and Ti oxides and for its characteristics has been studied in different areas. Recently, some studies have reported its use as a metal coating. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) is an emerging technique highly employed in industry for external and internal recovery, once this technique allows the recovery of any geometry and being no environmental harmful. Thus, for its characteristics, red mud was studied as 5052 aluminum alloy coating through the plasma electrolytic deposition technique, to protect against wear, and also to add value to this residue. The design of experiments followed the factorial 2^3 , where the following parameters were varied: frequency (200 and 300 Hz), deposition time (10 and 20 minutes) and concentration of the electrolyte solution, composed of red mud (1 and 5 g/L). The voltage was kept constant at 600 V for all depositions, the duty cycle was 60% for all depositions as well. Red mud was analyzed by Scanning Electron Microscopy and Spectroscopy Energy Dispersive (SEM/EDS), X-Ray Diffraction (XRD) and Infrared Spectroscopy (FTIR). The coatings were analyzed by SEM/EDS, XRD, FTIR, roughness, wettability, surface energy, eddy current and wear testing with pin-on-disk. Red mud consists of C, O, Na, Al, Si, Ca, Ti, Fe, S and P, in rutile, hematite, magnetite, goethite, gibbsite, quartz, silicon oxide, alumina, kaolinite, sodalite and calcite phases. The coatings are composed of O, Mg, Na, Al, Si, Ca, Ti, Fe, S and P. The phases of metallic aluminum, alumina, iron, titanium, spinel and iron titanium were identified. Although, in two series, alpha alumina may have occurred. The FTIR analysis showed presence of Al-O, Si-O, Si-Al-O, O-H and Fe-O bondings. The coatings increased the roughness of the substrate, ranging from 0.33 to 1.35 μm . The thickness ranged from 4.18 to 23.13 μm . The coatings are hydrophilic and dominated by the energy dispersive. Some coatings improved 100% of aluminum's resistance to mechanical wear.

Keywords: red mud; residue of bayer process; plasma electrolytic; ceramic coating; aluminum 5052.

Índice de Figuras

Figura 1: Mapa das localizações das minas e refinarias de bauxita no Brasil.	5
Figura 2: Diagrama das etapas iniciais do beneficiamento da bauxita e do processo Bayer.	7
Figura 3: Processos de PEO e sua relação com processos de eletrólise convencional.	23
Figura 4: Comportamento da corrente na formação de gás próxima ao eletrólito (Processo A) e na formação do filme óxido na superfície do substrato (Processo B).	24
Figura 5: Desenho esquemático dos componentes de um sistema de plasma eletrolítico de oxidação e o plasma na parte anódica.	27
Figura 6: Modelos de formação de microarcos.	28
Figura 7: Terceiro modelo de formação dos microarcos.	29
Figura 8: (A) lama vermelha na forma pastosa e (B) lama vermelha após secagem e moagem.	30
Figura 9: Geometria dos substratos utilizados para as deposições (unidades em mm).	31
Figura 10: Sistema do plasma eletrolítico. À esquerda da foto, a fonte de tensão e à direita, na mesa da frente, o sistema de eletrólise.	32
Figura 11: Sistema eletrolítico provido dos eletrodos e agitador mecânico.	34
Figura 12: Microscópio Eletrônico de Varredura do LMCMat.	38
Figura 13: (A) amostra tratada acoplada ao equipamento e (B) amostra da lama vermelha na forma de pó no suporte para análise.	39
Figura 14: Perfilômetro utilizado para as análises de rugosidade.	40
Figura 15: Goniômetro Ramé-Hart 100-00 utilizado para análises de molhabilidade e energia de superfície.	41
Figura 16: Equipamento utilizado para a medição de corrente parasita.	42
Figura 17: Amostra de três deposições diferentes embutidas e lixadas, prontas para a análise por MEV/EDS.	42
Figura 18: Equipamento de desgaste.	43
Figura 19: (A) Micrografia do pó de lama vermelha e (B) pontos de análise de EDS.	45
Figura 20: Difratoograma do pó de lama vermelha.	48
Figura 21: Espectro do infravermelho obtido para a lama vermelha no modo de transmitância.	49
Figura 22: Micrografia do substrato de alumínio polido e limpo.	50
Figura 23: Difratoograma do substrato de alumínio polido e sem tratamento a plasma, onde M corresponde ao padrão de alumínio metálico.	51
Figura 24: Densidade de corrente da Série 1 para as três deposições.	52
Figura 25: Micrografias dos revestimentos da Série 1 com aumentos de 5000 e 950 vezes. O número 1 indica um poro; 2 indica parte granular; 3, parte lisa; 4 indica um esferoide; 5, estrutura de coalescência, 6, rachadura; 7, microporos e 8, panqueca.	54
Figura 26: Estruturas de “felpas” encontradas em algumas deposições.	59
Figura 27: Estruturas estriadas encontradas na terceira deposição da Série 1 e na primeira deposição da Série 8, como mostra a indicação na micrografia.	60
Figura 28: Partículas de óxido de ferro encrustadas no revestimento (indicado na micrografia pelas setas).	62
Figura 29: Difratoograma da série 1 para os revestimentos dos três usos da solução.	65
Figura 30: Gráfico dos espectros obtidos por FTIR para as três deposições da série 1.	67
Figura 31: Rugosidade obtida para os revestimentos de lama vermelha.	69
Figura 32: Comparação entre a rugosidade e a densidade de corrente das séries.	70
Figura 33: Ângulo de contato dos revestimentos da série 1, obtidos com os três usos da solução, medido durante 20 semanas.	71

Figura 34: Comparação entre a ângulo de contato e rugosidade das séries.	72
Figura 35: Energia de superfície total, dispersiva e polar para os três usos da solução da série 1.	72
Figura 36: Espessura dos revestimentos obtidos por corrente parasita.	74
Figura 37: Comparação entre espessuras obtidas por corrente parasita e densidade de corrente. ...	75
Figura 38: Espessura do revestimento do primeiro uso da solução obtido por corte transversal e analisado por microscopia eletrônica de varredura.	76
Figura 39: Comparação entre as espessuras da Série 1 obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (corte transversal) e Corrente parasita.....	77
Figura 40: Desgaste obtidos pelo ensaio de pino-sobre-disco para os revestimentos e pinos utilizados.	78

Índice de Tabelas

Tabela 1: Principais consumos para a produção de uma tonelada de alumina.....	6
Tabela 2: Perfil da indústria de alumínio no ano de 2012.....	9
Tabela 3: Composição química da lama vermelha em diferentes países.	12
Tabela 4: Porcentagem da liga de alumínio 5052 segundo o fabricante, sendo a porcentagem restante de alumínio.	31
Tabela 5: Principais especificações da fonte de tensão.....	33
Tabela 6: Parâmetros fixos nas deposições:.....	34
Tabela 7: Parâmetros e valores de máximo e mínimo utilizados no planejamento fatorial.	36
Tabela 8: Distribuição dos valores dentro das séries.	36
Tabela 9: Parâmetros utilizados para a análise das amostras.	40
Tabela 10: Parâmetros do ensaio de desgaste por pino-sobre-disco.	44
Tabela 11: Composição química do pino utilizado para o desgaste.....	44
Tabela 12: Porcentagem dos elementos encontrados, por pontos, pelo EDS.....	46
Tabela 13: Análise elementar do substrato por EDS.....	50
Tabela 14: Composição elementar, em porcentagem, obtida por EDS pela análise de quatro regiões por deposição. (*) indica a presença desse elemento na análise por pontos; e os quadrinhos em cinza indicam onde houve a maior ocorrência do elemento.....	63
Tabela 15: Espessura dos revestimentos da série 1 obtida através da análise de MEV por elétrons retroespalhados.	77
Tabela 16: Perda de massa do alumínio sem tratamento e de pino utilizado.	78
Tabela 17: Comparação entre a resistência mecânica do alumínio e dos revestimentos, em termos de porcentagem, a partir da Equação 7, como uma fração da variação de perda de massa entre o revestimento e o alumínio sem tratamento. Os valores grifados em cinza, são os maiores para cada série.	80

Índice de Quadros

Quadro 1: Fases Mineralógicas encontradas por diferentes autores.	14
Quadro 2: Principais características encontradas a parte da análise de MEV e EDS das séries.....	55
Quadro 3: Fases encontradas nas séries analisadas por DRX.....	66
Quadro 4: Quadro de comparação das análises feitas. Os dados são dados em porcentagem, com exceção da análise de DRX, e são referentes a cada condição, levando sempre em consideração o que ocorria com o aumento de um dos parâmetros. D: ocorreu deposição que não havia na menor condição; SD: não ocorreu deposição, sendo que havia na de menor condição; /: sem mudança. ..	83

Sumário

AGRADECIMENTOS.....	5
RESUMO.....	I
ABSTRACT	II
ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABELAS.....	V
ÍNDICE DE QUADROS	V
SUMÁRIO.....	VI
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 A BAUXITA	4
3.2 O PROCESSO BAYER	6
3.3 O ALUMÍNIO.....	8
3.4 A LAMA VERMELHA.....	10
3.4.1 Características físico-químicas.....	10
3.4.2 Toxicidade da lama vermelha	15
3.4.3 Produção e disposição	16
3.4.4 Usos da lama vermelha	19
3.5 OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1 PREPARO DA LAMA VERMELHA.....	30
4.2 PREPARO DOS SUBSTRATOS PARA DEPOSIÇÃO	30
4.3 PROCESSO PARA DEPOSIÇÃO DE LAMA VERMELHA	32
4.3.1 Processamento a plasma	32
4.3.2 Preparo da solução eletrolítica.....	34
4.4 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	35
4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	37
4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS)	37
4.5.2 Difratometria de Raios-X (DRX).....	38
4.5.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	39

4.5.4	<i>Rugosidade dos revestimentos.....</i>	39
4.5.5	<i>Molhabilidade e Energia de Superfície.....</i>	40
4.5.6	<i>Espessura dos revestimentos pela medição de corrente parasita</i>	41
4.5.7	<i>Resistência mecânica dos revestimentos através do ensaio de desgaste por pino-sobre-disco</i>	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA.....	45
5.1.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Dispersão de Energia.....</i>	45
5.1.2	<i>Difratometria de Raios-X.....</i>	47
5.1.3	<i>Espectroscopia de Infravermelho.....</i>	49
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE ALUMÍNIO	50
5.2.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Dispersão de Energia.....</i>	50
5.2.2	<i>Difratometria de Raios-X.....</i>	51
5.3	PROCESSAMENTO A PLASMA E CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	51
5.3.1	<i>O processo a plasma</i>	51
5.3.2	<i>Caracterização dos revestimentos de lama vermelha</i>	53
5.3.2.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Dispersão de Energia</i>	53
5.3.2.2	<i>Difratometria de Raios-X</i>	65
5.3.2.3	<i>Espectroscopia de Infravermelho</i>	67
5.3.2.4	<i>Rugosidade dos revestimentos</i>	68
5.3.2.5	<i>Molhabilidade e energia de superfície.....</i>	71
5.3.2.6	<i>Espessura dos revestimentos</i>	73
5.3.2.7	<i>Ensaio de Desgaste por Pino-sobre-Disco.....</i>	78
5.4	QUADRO DE COMPARAÇÃO GERAL	82
6	CONCLUSÕES	86
7	TRABALHOS FUTUROS	88
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
9	APÊNDICE A: LIGAS DE ALUMÍNIO	108
10	APÊNDICE B: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	110
10.1.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Dispersão de Energia.....</i>	110
10.2.	<i>Difratometria de Raios-X.....</i>	112
10.3.	<i>Espectroscopia de infravermelho.....</i>	113
10.4.	<i>Perfilometria</i>	118
10.5.	<i>Ângulo de contato e Energia de superfície.....</i>	119
10.6.	<i>Corrente parasita</i>	121

10.7.	<i>Ensaio de desgaste mecânico por pino sobre disco</i>	<i>122</i>
11.	APÊNDICE C: DENSIDADE DE CORRENTE.....	124
12.	APÊNDICE D: MICROGRAFIAS DOS REVESTIMENTOS	128
13.	APÊNDICE E: DIFRATOGRAMAS DOS REVESTIMENTOS.....	135
14.	APÊNDICE F: ESPECTROS DE INFRAVERMELHO.....	139
15.	APÊNDICE G: GRÁFICOS DE MOLHABILIDADE.....	143
16.	APÊNDICE H: GRÁFICOS DE ENERGIA DE SUPERFÍCIE	147
17.	APÊNDICE I: MICROGRAFIAS DE ESPESSURA DA SÉRIE 1.....	154

1 INTRODUÇÃO

As atividades humanas sempre geraram resíduos que, pela baixa quantidade produzida, eram incorporados novamente à natureza, não havendo, portanto, preocupação com sua destinação. A partir da Revolução Industrial, aliada ao aumento populacional e da demanda por produtos, houve o crescente aumento de processos industriais e busca por novos materiais e tecnologias a fim de ganhar competitividade e gerar lucros. Porém, como consequência, a geração de resíduos foi além da capacidade de absorção pela natureza, que continuavam a ser descartados indiscriminadamente, causando a poluição de rios, solos, ar e degradando a paisagem (MODESTO et al., 2003).

Nas últimas décadas, a preocupação com a poluição e a diminuição dos recursos naturais, fez com que autoridades e população refletissem sobre a preservação da natureza e a utilização de seus recursos de forma sustentável. O Brasil, no sentido de direcionar um desenvolvimento mais sustentável, criou a Política Nacional de Resíduos Sólidos, que prevê, entre outras metas, a redução e prevenção de resíduos, bem como a responsabilidade dos geradores. Além do atendimento à legislação, produtos gerados de forma ambientalmente correta ou que agregam resíduos, ganham vantagem na competitividade (BRASIL, 2010; MODESTO et al., 2003).

Empresas de mineração e de transformação produzem grande impacto ambiental, modificando a paisagem e gerando subprodutos. O Brasil é um importante produtor mineral, sendo o terceiro maior na produção de bauxita (MDIC, 2014). A bauxita é um minério de onde se extrai a alumina, que será utilizada principalmente para a produção de alumínio. Este metal é empregado amplamente na sociedade desde embalagens até aeronaves, devido a suas boas propriedades físicas e químicas de suas ligas.

Na obtenção da alumina, é gerado um resíduo altamente alcalino denominado lama vermelha, um passivo ambiental que ocupa extensas áreas para o seu descarte. Milhões de toneladas de lama vermelha estão estocadas no mundo, e outros milhões são acrescidos a

cada ano, já que para uma tonelada de alumina obtida, de 1 a 1,5 toneladas de lama vermelha é gerada (POWER et al., 2011; RATH et al., 2013). A lama vermelha pode causar a contaminação do solo, de águas subterrâneas e superficiais, acarretando danos à flora e à fauna, além do risco do rompimento dos diques de disposição (GELENCSEER et al., 2011; SILVA FILHO et al., 2008). Ainda não há produção em escala industrial que utilize este resíduo, mas já existem projetos-piloto (RED MUD, 2014).

Buscando uma utilização para a lama vermelha, vários estudos em diferentes áreas e países têm sido feitos, como na construção civil, tratamento de água e captura e carbono (LIU, NAIDU, 2014). E nos últimos anos tem sido estudada como filme cerâmico para proteção de metais (ANTUNES et al., 2014; COLLAZO et al., 2012a; JAYASANKAR et al., 2012; RATH et al., 2013; SATAPAH et al., 2013; SOTTOVIA et al., 2014; SUTAR et al., 2012), já que o tratamento de superfícies pode aumentar a resistência à corrosão e ao desgaste de superfícies metálicas (GU et al., 2007).

Dentre os vários sistemas tecnológicos para tratamento de superfície, a oxidação eletrolítica assistida por plasma (*Plasma Electrolytic Oxidation – PEO*), é um processo onde uma alta voltagem é aplicada em um sistema de eletrólise, promovendo modificação em superfícies metálicas. Esta técnica tem sido utilizada industrialmente para limpeza e produção de filmes (GUPTA et al., 2007). A amostra metálica a ser tratada é fixada a um dos eletrodos e imersa em uma solução eletrolítica com o material de interesse, podendo-se assim, tratar superfícies externas e internas, além de não utilizar ou gerar, em seu processo, produtos tóxicos (ALUMINUM NOW, 2006 apud ANTONIO, 2011).

A lama vermelha, por sua composição química e elevado teor de NaOH (ANTUNES et al., 2012), demonstra ser um promissor material para contribuir na melhoria da resistência mecânica e corrosão de substrato metálico. Assim, este trabalho visa uma utilização e valorização da lama vermelha, através da deposição desse resíduo em liga de alumínio 5052 pela técnica de Oxidação Eletrolítica Assistida por Plasma, a fim de obter revestimentos cerâmicos que confirmem proteção ao substrato.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo estudar e caracterizar o processo de formação de revestimentos a partir da deposição de lama vermelha sobre liga de alumínio, através da técnica de oxidação eletrolítica assistida por plasma, de modo a verificar a influência dos parâmetros nas suas características de proteção contra o desgaste mecânico, propondo o uso desse resíduo de forma mais nobre, e uma nova tecnologia de utilização desse material.

2.1 Objetivos específicos

- Caracterizar a lama vermelha quanto sua composição química e mineralógica;
- Verificar a viabilidade de se depositar lama vermelha em substrato de alumínio da liga 5052 através da técnica de oxidação eletrolítica assistida;
- Analisar como os parâmetros de concentração, tempo e frequência, de acordo com o planejamento fatorial 2^3 , influenciam na deposição de lama vermelha em substrato de alumínio através da técnica de oxidação eletrolítica assistida;
- Caracterizar quimicamente os revestimentos obtidos, através das técnicas de Infravermelho, Difração de Raios-X e Espectrometria de Dispersão de Energia, verificando quais elementos da lama vermelha foram incorporados;
- Estudar a morfologia das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Verificar a rugosidade das amostras através do Perfilômetro;
- Acompanhar a molhabilidade dos revestimentos e energia de superfície em função do tempo (envelhecimento das amostras);
- Verificar a espessura das amostras através de medidas por Corrente Parasita;
- Estudar a resistência mecânica das amostras através do ensaio de desgaste por pino-sobre-disco.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A bauxita

A principal fonte mineral de alumínio é a bauxita. Esta é uma rocha descoberta em Les Baux, na França, por Pierre Berthier em 1821. A coloração dessa rocha pode ser avermelhada, dependendo da porcentagem de ferro em sua composição, assim, quanto mais vermelha, maior a quantidade de óxido de ferro (SAMPAIO, 2008).

A grande maioria dos depósitos de bauxita está sobre rochas alcalinas, que sofreram a ação do intemperismo, causando mudanças estruturais e lixiviação de materiais (MASSOLA, 2008). A bauxita encontra-se principalmente no clima Tropical (57%), e no continente americano (33%), seguido do continente africano (27%) (INTERNATIONAL ALUMINUM INSTITUTE apud MÁRTIRES, 2009; MASSOLA, 2008).

Para a obtenção do alumínio é preciso inicialmente se obter alumina. A obtenção da alumina consiste na extração do minério (bauxita), beneficiamento, transporte e secagem, seguindo para as indústrias de refinaria. A extração é feita a céu aberto, já que o minério não se encontra profundo, cerca de 4,5 metros da superfície (ALCOA, 2010 *apud* GARCIA, 2012).

O mineral principal, constituinte de alumínio, dá nome à bauxita, podendo ser gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), bohemita ($\text{AlO}(\text{OH})$) e diásporo ($\text{AlO}(\text{OH})$) (GARCIA, 2012; MASSOLA, 2008; SAMPAIO, 2008). Os depósitos geológicos do leste europeu, Ásia e Mediterrâneo são mais antigos, ocorrendo a bauxita na forma predominante de diásporo (MASSOLA, 2008). Já no Brasil, ocorre predominantemente a gibbsita (GARCIA, 2012). Segundo Massola (2008), a diferença do minério interfere produção de alumina e também no custo, sendo o minério de gibbsita o de mais fácil extração. Para ser viável comercialmente, a bauxita precisa ter no mínimo 30% de alumina (ABAL, 2014). A maior parte das rochas de bauxita tem qualidade baixa, menos de 40% de alumina disponível e possuem ainda constituintes orgânicos (HIND et al., 1999; KIRKE, 1982 *apud* HIND et al., 1998).

A bauxita possui impurezas como caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$), rutilo (TiO_2) e anatásio (TiO_2) (SAMPAIO, 2008). Outras impurezas também podem ser encontradas, porém em pequenas quantidades e de

acordo com sua região de extração. A bauxita brasileira pode conter óxido de cálcio (CaO), óxido de cromo (III) (Cr₂O₃), óxido cúprico (CuO), óxido de potássio (K₂O), óxido de lítio (Li₂O), óxido de magnésio (MgO), óxido de manganês (II) (MnO), óxido de molibdênio (MoO₃), óxido de sódio (Na₂O), óxido de chumbo (II) (PbO), pentóxido de fósforo (P₂O₅), pentóxido de vanádio (P₂O₅), óxido de zinco (ZnO) e dióxido de zircônio (ZrO₂) (JAMIALAHMADI & MÜLLER-STEINHAGEN, 1998).

O Brasil tem se destacado na produção mineral, principalmente na exploração de nióbio, minério de ferro, manganês e bauxita (BRASIL, 2012), sendo neste último o quarto maior produtor mundial (ABAL, 2014). As reservas mundiais de bauxita somam 29 bilhões de toneladas, o Brasil possui 3,6 bilhões de toneladas, sendo a terceira maior reserva de bauxita metalúrgica, atrás de Guiné e Austrália (IBRAM, 2014a). A produção de bauxita foi responsável por 2% do PIB da mineração (US\$ 16,31 bilhões), em 2013, e a produção mineral total representou 0,73% do PIB nacional no mesmo período. Foram produzidas 32,9 Mt, tendo um saldo de US\$ 336 milhões (MME, 2014). O país também se apresenta como o oitavo maior na produção de alumínio (1,3 Mt), terceiro maior produtor de alumina e segundo exportador mundial de bauxita, correspondendo a 0,84% das exportações nacionais em dólares (ABAL, 2014; MME, 2014).

A Figura 1 mostra a localização das principais minas e refinarias de bauxita e alumina no Brasil, apenas os estados do Pará e Minas Gerais apresentam as duas modalidades.

Figura 1: Mapa das localizações das minas e refinarias de bauxita no Brasil.



Fonte: Adaptado de IBRAM, 2014c e ABAL, 2014.

Cerca de 98% da bauxita produzida no Brasil é utilizada na fabricação de alumina, sendo o restante utilizado pelas indústrias de refratários e de produtos químicos (IBRAM, 2014b). O processo predominante de extração de alumina é o Processo Bayer.

3.2 O processo Bayer

Em 1888, na Rússia, Karl Josef Bayer desenvolveu um processo para a obtenção de alumina a partir da bauxita que se tornou o mais utilizado pela indústria até hoje (CONSTANTINO et al., 2002; HIND et al., 1999). Esse processo envolve a dissolução das fontes de alumínio da bauxita em soda cáustica.

As condições do sistema e a quantidade de soda cáustica a ser empregada, dependem dos constituintes presentes na bauxita, sendo que se houver presença dos três compostos (gibbsita, boehmita e diásporo), tais condições dependem do menos solúvel, sendo a gibbsita, o material mais solúvel (CONSTANTINO et al., 2002). Os insumos utilizados para a produção de 1 tonelada de alumina são apresentados na Tabela 1.

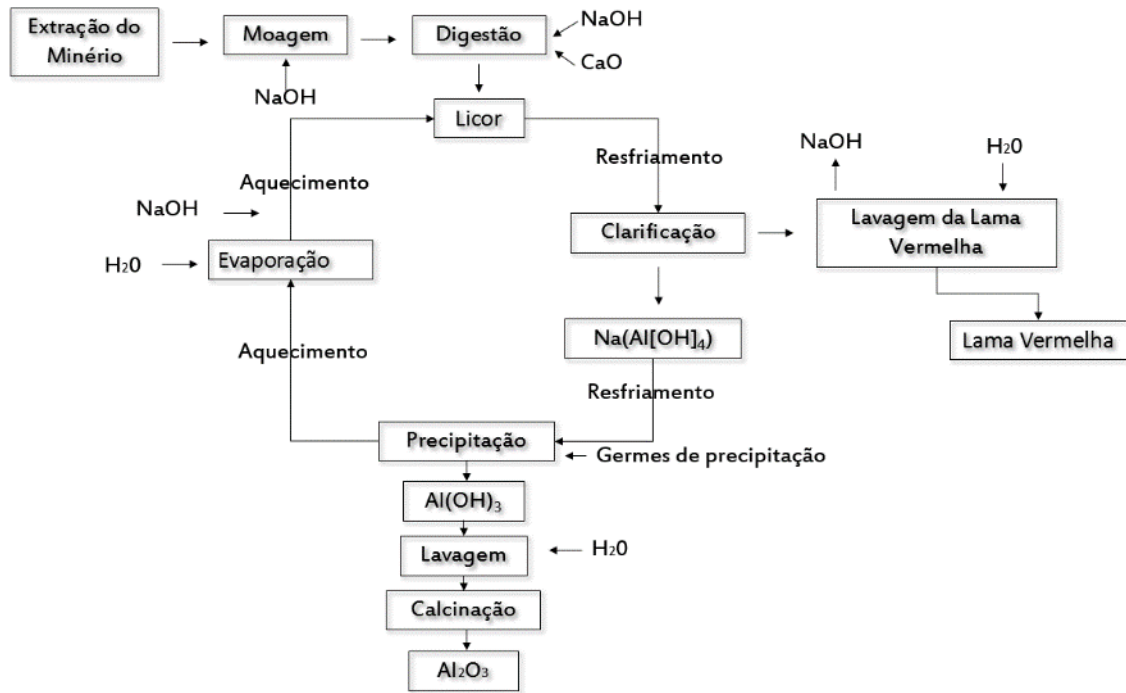
Tabela 1: Principais consumos para a produção de uma tonelada de alumina.

Bauxita	1,8 a 3,4 t/t
Cal	10 a 50 kg/t
Soda Cáustica	40 a 140 kg/t
Óleo combustível (na etapa de calcinação)	80 a 130 kg/t
Energia Elétrica	150 a 400 kW/t
Água	0,5 a 2,0 m ³ /t

Fonte: Adaptado de ABAL, 2007 apud MÁRTIRES, 2009.

A Figura 2 mostra etapas prévias ao processo Bayer (extração e moagem), e as quatro etapas principais: digestão, clarificação, precipitação e calcinação, e que são explicados a seguir.

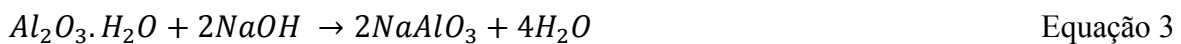
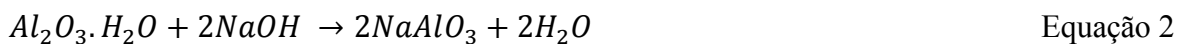
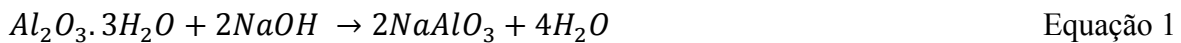
Figura 2: Diagrama das etapas iniciais do beneficiamento da bauxita e do processo Bayer.



Fonte: Adaptado de CONSTANTINO et al., 2002; GARCIA, 2012; HIND et al., 1999.

a) Digestão

Antes de se dirigir ao processo de digestão, uma solução de soda cáustica, à 75°C, é adicionada à bauxita que é moída para que a área de contato com o reagente aumente. A pasta resultante da moagem segue para a digestão, que requer temperaturas maiores que 270°C (GARCIA, 2012). Mais NaOH é adicionado, dando origem a um licor rico em hidróxidos (GARCIA, 2012; HOLLITT, 2001). As reações acontecem de acordo com as Equações de 1, 2 e 3 (GARCIA, 2012; MASSOLA, 2008), para a gibbsita, bohemita e diásporo, respectivamente:



Óxido de cálcio também é adicionado para precipitar os íons carbonato e fosfato presentes na bauxita, que são solúveis na solução alcalina (CONSTANTINO et al., 2002).

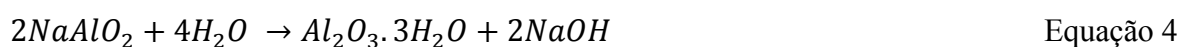
Ferro e titânio são insolúveis (HOLLITT, 2001) e irão formar um composto insolúvel, chamado lama vermelha.

b) Clarificação

Na clarificação, ocorre a separação da lama vermelha (resíduo do processo), por sedimentação, da solução de aluminato de sódio, $\text{Na}(\text{Al}[\text{OH}]_4)$. Ocorre o resfriamento e a adição de floculantes orgânicos para espessar essa solução. A lama vermelha é então espessada e filtrada para retirar NaOH remanescente que retorna ao processo de digestão (CONSTANTINO et al., 2002; MASSOLA, 2008).

c) Precipitação

A alumina é separada do licor através da precipitação por germes de cristalização de hidróxido de alumínio, descrita pela Equação 4 (MASSOLA, 2008):



d) Calcinação

O hidróxido de alumínio obtido da precipitação é lavado e calcinado, de acordo com a Equação 5, obtendo-se óxido de alumínio, a alumina (CONSTANTINO et al., 1999; MASSOLA, 2008).



3.3 O alumínio

O alumínio é um dos metais mais usados mundialmente por suas várias propriedades como impermeabilidade, opacidade, leveza, maleabilidade, durabilidade, soldabilidade, resistência à corrosão, além de poder ser reciclado infinitamente sem perder suas propriedades. O alumínio faz parte do cotidiano das pessoas, sendo empregado em

embalagens, transportes, cosméticos, medicamentos, refratários, pigmentos, utensílios domésticos, eletrônicos, na construção civil, e na condução de energia (ABAL, 2014).

O Brasil é um dos maiores produtores de alumínio, atrás de China, Rússia, Canadá, Estados Unidos, Austrália, Emirados Árabes e Índia (ABAL, 2014). Tal posição reflete na indústria nacional, seu perfil é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Perfil da indústria de alumínio no ano de 2012.

Empregos Diretos	117.607
Faturamento (US\$ bilhões)	19,5
Participação no PIB (%)	0,9
Participação PIB industrial (%)	3,9
Produção de alumínio primário (1000 t)	1.436
Consumo Per Capita (kg/hab./ano)	7,4
Exportação (1000 t – peso alumínio)	646
Importação (1000 t – peso alumínio)	326

Fonte: Adaptado de ABAL, 2014.

Apesar de ser o terceiro elemento em maior abundância na terra, o alumínio não é encontrado na forma metálica na natureza (CONSTANTINO et al., 2002). A obtenção deste metal parte da eletrólise da alumina, processo desenvolvido por Charles M. Hall, nos Estados Unidos da América e Paul L. T. Héroult na França, em 1886. A alumina que era utilizada na indústria têxtil, foi sendo utilizada para a produção de alumínio metálico. Tal processo ficou conhecido como Hall-Héroult (MASSOLA, 2008; SAMPAIO, 2008).

O processo baseia-se na dissolução da alumina em criolita ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) a 1010°C (SAMPALIO, 2008). A criolita é utilizada por conseguir conter o ponto de fusão da alumina nas células eletrolíticas de modo viável industrialmente. Nas células eletrolíticas, a passagem de corrente no sistema provoca a redução do alumínio na parte catódica (COLOMBO, 2014).

A faixa de temperatura da eletrólise fica entre 935 e 975°C (SAMPALIO, 2008). O alumínio formado no anodo, por estar a uma temperatura maior que a de seu ponto de fusão, vai para o fundo, sendo então retirado (CANTO, 2004).

Como o alumínio tem uma resistência mecânica muito baixa, ao adicionar certos componentes, estes podem conferir maior resistência à liga, tornando possível seu uso em diversas aplicações (MILAN apud OLIVEIRA, 2010). A classificação e as principais aplicações de cada liga estão apresentadas no Apêndice A.

3.4 A Lama Vermelha

3.4.1 *Características físico-químicas*

No processo Bayer, a dissolução da bauxita gera um composto insolúvel, denominado genericamente de lama vermelha, que é separado do aluminato de sódio da clarificação, lavado e segue então para sua disposição final (HIND et al., 1999; CONSTANTINO et al., 2002). Esse resíduo apresenta alta alcalinidade, pH de 10 a 12,5, quando lavado (HIND et al., 1999; SAMOUHOS et al., 2013), podendo chegar a 13 (SI et al., 2013). A lama vermelha apresenta uma área de superfície dos grãos que varia de 13 a 16 m²/g, podendo chegar a 22 m²/g, com uma densidade de 3,30 g/cm³ (HIND et al., 1999; SAMAL et al., 2013).

A lama vermelha contém óxidos metálicos de ferro, silício, titânio, sódio, alumínio (DE RESENDE et al., 2013; SAMAL et al., 2013), e óxidos de elementos traço como vanádio, cromo, cádmio, níquel, zinco, chumbo, bário, entre outros (ABIHILASH et al., 2013; LIU et al., 2007; SUSHIL & BATRA, 2008 apud LIU et al., 2011; WANG et al., 2009 apud LIU et al., 2011; ZHANG, 2001 apud LIU et al., 2011). A lama vermelha pode conter ainda voláteis resultantes do processamento, como dioxina, furanos, cloreto de hidrogênio e gases de cloro (PASCUCCI et al., 2012).

Os elementos presentes na lama vermelha podem estar combinados entre 15 e 20 fases minerais diferentes, (SAMAL et al., 2013), sendo as mais típicas: hematita, diásporo, boehmita, gibbsita, calcita, rutilo, anatásio, quartzo, e fases de alumínio silicato e alumínio sódio silicato (SAMOUHOS et al., 2013). A composição e as fases mineralógicas encontradas em vários países são mostradas na Tabela 3 e Quadro 1, respectivamente.

Óxido de ferro e óxido de alumínio foram detectados por todos os autores, óxidos de silício, titânio, cálcio e sódio apareceram em quase todos os estudos. Apesar desses

compostos serem frequentes, a porcentagem e o restante da composição da lama vermelha varia bastante, ainda que no mesmo país, já que a composição deste resíduo depende da fonte e qualidade da bauxita e o método empregado para a obtenção de alumina (SILVA FILHO et al., 2007; JANCOVIC et al., 2013).

A única fase que apareceu em todos os estudos, aqui analisados, foi a hematita. A gibbsita apareceu em segundo lugar. Quartzo, cancrinita, goetita e calcita também tiveram grande participação.

Tabela 3: Composição química da lama vermelha em diferentes países.

[illegible]

SNEFF et al, 2014 ^{III}	Espanha	51,80	18,80	11,20	5,54	6,84	3,27	-	0,08	-	0,04	0,23	-	-	-	-	-	-	-
HE, 2013	EUA	30,90	14,00	4,50	1,20		2,50	-	-	-	1,70	-	-	-	-	-	20,2	-	23,00
ZHANG, L. et al, 2014	EUA	17,34	15,06	3,43	22,82	4,37	12,24	0,27	1,19	2,43	0,36	-	-	-	-	-	-	-	-
HAJJAJI et al, 2013	França	51,8	18,8	0,23	5,54	6,84	3,27	-	0,08	-	0,04	11,2	-	-	-	-	-	-	-
AGATIZINI-LEONARDOU et al, 2008	Grécia	41,30	21,20	7,10	5,35	2,15	11,02	0,25	0,15	-	-	0,65	-	-	0,31	-	-	-	-
SAMOUHOS et al., 2013	Grécia	43,19	14,63	6,05	7,37	2,14	12,03	0,31	0,07	-	-	-	-	1,12	0,28	0,16	-	-	-
SAHU et al, 2010b	Índia	54,26	12,20	3,04	8,45	5,79	0,23	0,18	-	-	-	-	7,23	-	-	-	-	-	-
YADAV et al, 2010	Índia	31,88	20,10	21,20	8,50	6,00	2,99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ABHILASH et al, 2013 ^{IV}	Índia	37,03	19,87	11,98	10,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SAHU et al, 2013	Índia	54,00	13,00	3,50	7,00	8,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CHOUDHARY et al, 2014B	Índia	48,50	14,14	5,42	11,53	7,50	3,96	0,049	0,058	0,297	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-
BERTOCCHI et al, 2006 ^V	Itália	30,45	17,91	8,61	9,58	12,06	7,77	-	0,30	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HAMMOND et al, 2013 ^{VI}	Jamaica	60,70	14,70	7,20	2,60	1,60	8,80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AKINCI et al, 2008 ^{VII}	Turquia	37,48	19,31	5,07	16,37	9,83	2,28	-	-	0,013	-	-	2,27	-	-	0,057	-	-	-
GEYIKÇI et al, 2012	Turquia	36,24	20,10	4,76	15,64	9,99	2,68	-	-	0,023	-	0,056	2,93	-	-	-	-	-	-
KALKAN et al, 2013	Turquia	35,04	20,20	4,00	17,29	9,40	5,30	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
KIRICHENKO et al, 2012	Ucrânia	53,20	20,34	4,81	7,03	2,90	8,30	2,56	-	-	1,35	-	-	-	6,47	1,51	-	-	-

Os autores também encontraram em menores quantidade: ^I NbO, Cl, SrO, As₂O₃, CuO, SnO₂, CdO, Rb₂O; ^{II} CaO, NiO; ^{III} Cl; ^{IV} V, La, Ce; ^V Cu, Pb, Aas, Zn, Zr, V, Ba, Cd, Cr, Hg; ^{VI} P, Ss, Cr, Mn, Hg, Pb, Zn, Cd, Mn; ^{VII} S.

Quadro 1: Fases Mineralógicas encontradas por diferentes autores.

Fase mineralógica	AGATZINI- LEONARDOU (2008)	ANTUNES (2012)	BERTOCHI (2005)	BURKE (2012)	CAO (2014)	CHEN (2013)	HAJJAJI (2013)	HE (2012)	KALKAN (2013)	KUMAR (2013)	LIU, W. (2014) *	LIU, W. (2014) **	LOPEZ (1998)	MANFROI (2013)	SAMOUHOS (2013)	SMICKLAS (2013)	YADAV (2010)	YAO (2013)
$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{CSi}_3\text{O}_{15}$	-	-	-	-	-	-	-	●	-	-	-	-	-	●	●	-	●	-
Alumogoetita ($\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$)OOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	●	-	-	-	-	-	-	-
Anatasio (TiO_2)	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	●	●	●	-
Bayerita $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ / $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	●	●	●	-
Boehmita $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	-	-	●	●	-	-	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	●	-
Calcita CaCO_3	●	●	-	●	●	●	-	●	●	-	-	●	-	●	●	●	-	●
Cancrinita (Na,Ca,K) ₆₋₈ $\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3, \text{SO}_4, \text{Cl})_{1-2,1-5} \text{H}_2\text{O}$	-	-	●	●	●	●	-	-	●	●	●	●	-	-	-	-	●	-
Caulinita $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$	●	●	-	-	-	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chantalite $\text{CaAl}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_4$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	●	-	-	●	-
Corindon Al_2O_3	-	-	-	-	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Devitrite $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	●	-	-	-
Díásporo $\text{AlO}(\text{OH})$	●	-	-	-	●	-	-	-	●	-	-	●	-	-	●	-	-	-
Gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$	●	●	●	●	●	-	●	-	-	-	●	●	-	●	●	●	●	●
Goetita $\text{FeO}(\text{OH})$	●	●	-	-	●	-	●	●	-	●	-	-	-	-	●	-	-	-
Hematita Fe_2O_3	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Hydrogarnet $\text{Ca}_3\text{AlFeSiO}_4(\text{OH})_8$	-	-	-	●	●	-	-	-	-	-	●	-	-	-	-	-	-	-
Ilmenite FeTiO_3	-	-	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	●	-	-	-	-	-
Katoite $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_8$	●	-	-	-	-	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Magnetita Fe_3O_4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	●	-	-	-	-	-
Natrodavyna $3\text{NaAlSiO}_4 \cdot (\text{HNaCO}_3\text{NaOH})$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	●	●	-	-	-	-	-	-
Perovskita CaTiO_3	-	-	-	-	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	●
Quartzo SiO_2	●	●	●	-	●	-	●	●	-	-	-	-	-	●	-	●	●	●
Rutilo TiO_2	-	●	●	-	●	-	●	-	●	-	-	-	●	-	-	●	●	-
Sodalita $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$	-	●	-	-	-	-	●	-	●	●	-	-	●	-	-	●	-	-

(● - presença da fase; - ausência da fase); *Amostra com maior número de ferro; **Amostra com menor número de ferro, ambas pelo processo Bayer.

3.4.2 **Toxicidade da lama vermelha**

Segundo o *Environmental Protecyc Agency*, EPA (EPA, 2005 apud SILVA FILHO et al., 2007), a lama vermelha não é considerada um resíduo perigoso, entretanto, pela norma ABNT NBR 10004, compostos com chumbo, cádmio, cromo e níquel podem conferir periculosidade dependo de sua concentração. A norma também aponta que substâncias com $\text{pH} \geq 12,5$ são corrosivas. Por possuir elevado teor de cálcio ($\text{CaCO}_3/ 3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), a lama vermelha pode ser relativamente tóxica (HIND et al., 1999).

Outra preocupação é o particulado fino presente no resíduo que pode ser liberado na atmosfera pela ação do vento. Partículas do tamanho de 4 a 5 μm não chegam aos pulmões, parando na passagem nasal. Entretanto partículas menores que 0,1 μm depositariam nos alvéolos (GELENCSEÉR et al., 2011).

As partículas são muito finas, cerca de 95% é menor que 44 μm (SILVA FILHO et al., 2007). Segundo Gelencsér et al. (2011), as partículas de alumínio, silício, cálcio, titânio e ferro possuem diâmetro entre 4 e 5 μm . A lama de uma indústria dos Estados Unidos, mostrou que 33% dela é composta por partículas $\leq 2 \mu\text{m}$; 43% corresponde a faixa entre 2 e 75 μm e 24% da fração maior que 75 μm (HE et al., 2013).

Em seu estudo, Gelencsér et al. (2011) não identificaram efeitos tóxicos significantes após a neutralização da lama vermelha. Um estudo feito com empregados de indústrias de alumina, mostrou que estes apresentaram casos de rinite e asma, mas nenhum dano ao pulmão (FRITSCHI, 2001 apud GELENCSEÉR et al., 2011). A concentração de NaOH encontrada na lama vermelha também foi bem abaixo da recomendada pela *European Chemicals Bureau*, já que o recomendado é de $\text{PM}_{10} 50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ e o encontrado foi de $0,001 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (EUROPEAN CHEMICALS BUREAU, 2007 apud GELENCSEÉR et al., 2011; FRITSCHI, 2001 apud GELENCSEÉR et al., 2011). Gelencsér et al. (2011) ainda citam que foi relatada irritação nos olhos pela população após o desastre da Hungria. Segundo Lawler (1985 apud GELENCSEÉR et al., 2011), a inalação de hematita também não apresentou riscos à saúde, entretanto a cancrinite e hydrogarnet estão associadas a efeitos carcinogêneos.

A lama vermelha pode conter elementos radioativos e seus componentes de decaimento (EPA, 2014). Akinci et al. (2008) calcularam uma radioatividade de 15200 GBq/kg na lama vermelha de uma planta industrial na Turquia, chegando ao valor de 70 g

de U_3O_8 por tonelada de lama vermelha. A radioatividade por tório também foi encontrada na Austrália, sendo esta mais alta que a recomendada pela Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico, OCDE (BERETKA & MATHHEW, 1985 apud AKINCI et al., 2008).

3.4.3 ***Produção e disposição***

A quantidade de lama produzida depende da qualidade da bauxita e da planta industrial onde foi gerada. Samal et al. (2013) estimam que de 1,5 a 2,5 toneladas de lama vermelha sejam produzidas por tonelada de alumina produzida, porém, esses números variam. Para Komnitsas et al. (2004), a quantidade seria de 0,3 a 2,5; já para Nunn (1998 apud SILVA FILHO et al, 2007) seria de 0,5 a 2 de lama vermelha seca; para Jones *et al.* (2012) a quantidade seria de 1 a 2 toneladas; Brunoni et al. (2005) e Yadav et al. (2010) apresentam o mesmo valor, de 1 a 1,5, e Abhilash et al. (2013) citam um valor bastante próximo a este, de 1 a 1,6 toneladas. Assim, em um cenário otimista, a produção de lama vermelha no Brasil seria de 3.096.180 toneladas por ano. Já em um cenário com a máxima produção de lama vermelha, seriam geradas 25.801.500 toneladas, sendo o ano de referência para os cálculos de 2012. Segundo a ABAL (2014), a bauxita brasileira possui boa qualidade, assim, a produção de lama vermelha ficaria em torno de 3 milhões de toneladas.

Power et al. (2011) estimam que a quantidade mundial de lama vermelha acumulada seja de 2,7 bilhões de toneladas, com acréscimo anual de 120 milhões de toneladas. O aumento da produção de lama vermelha está entre 3 e 4% (KIRICHENKO et al., 2012). Estima-se que em 2015, o estoque do resíduo seja de 4 bilhões de toneladas (WANG et al., 2013). O acréscimo anual de lama vermelha também varia, de acordo com Liu, Y. et al. (2013) o valor seria mais baixo, de 90 milhões de toneladas produzidas anualmente; Rai et al. (2012) apresentam um valor mais baixo ainda, de 70 milhões de tonelada; e Costa et al. (2010), estimam um valor próximo, porém abaixo desse, de 66 milhões de toneladas. Já o Instituto Internacional de Alumínio (2012 apud SOUZA et al., 2013a) estima que a quantidade de lama vermelha gerada no mundo, no ano de 2011, foi de 42 milhões de toneladas. Entretanto, só a produção chinesa, no ano de 2012, foi estimada em 50 milhões de toneladas (CAO et al., 2013).

Essa quantidade gerada de lama vermelha deve ser disposta, e existem três formas de disposição: úmidas, semi-úmidas e *off-shore*. A escolha do método de disposição depende de vários fatores como a quantidade de sólidos na lama, características reológicas, localização geográfica e distância da indústria de alumina, topografia e condições climáticas (TAMOTIA, 2000). Segundo Hind et al.(1999) e Samouhos et al. (2013), a porcentagem de sólidos na lama vermelha varia de 15 a 30%, Rai et al. (2012) apresentam um valor maior de sólidos, sendo entre 30 e 60%, Souza et al. (2013a) fornecem um valor nessa faixa, sendo de 55% a porcentagem de sólidos. Tais valores estão associados a forma de disposição empregada em cada planta industrial.

Pode-se neutralizar parcial ou completamente a lama vermelha, antes de sua disposição, diminuindo sua periculosidade, podendo-se injetar gás carbônico ou adicionar ácido sulfúrico, ácido clorídrico, dióxido de enxofre, água do mar ou salmouras (COLLING, 2002 apud SILVA FILHO et al., 2007; FAHEY, 2002 apud SILVA FILHO et al., 2007; HIND et al., 1999; Mc CONCHIE, 2002 apud SILVA FILHO et al., 2007).

a) Método úmido

No método úmido convencional, a lama é bombeada em uma forma mais diluída, de 15 a 30%, ou ainda 18 a 22% de sólidos, até uma lagoa de decantação, onde a lama sedimenta ficando um sobrenadante cáustico que é recirculado na fábrica. A área da lagoa varia de 100 a 200 acres. Esse método de disposição tem algumas desvantagens, como a poluição de águas subterrâneas e superficiais pela água alcalina; necessidade de grandes áreas, sendo necessária a impermeabilização do solo antes da disposição, com membranas impermeáveis de plástico ou geomembranas; além do risco de rompimento dos diques e derramamento da solução alcalina, prejudicando a fauna e a flora; e necessidade de reabilitação da área (HIND et al., 1999; POWER et al., 2011; SILVA FILHO et al., 2007; TAMOTIA, 2000). Segundo Hind et al. (1999), o custo da alumina aumenta em 2% quando há a necessidade de recobrimento dos diques com membranas poliméricas. As vantagens dessa disposição são: baixo custo; sem necessidade de pré-tratamento; redução da possibilidade de poeira alcalina.

b) Métodos semi-secos

Os métodos semi-secos têm maior facilidade de manuseio, menor área utilizada e menor volume de lama, sendo, portanto, os mais utilizados (NGUYEN & BOGER, 1998), onde a concentração de sólidos varia de 48 a 55% (POWER et al., 2011).

No sistema de lama espessada, a lama vermelha é concentrada e enviada à disposição, podendo ser estocada em camadas finas ou grossas (TAMOTIA, 2000). No método de camadas grossas, a lama forma um cone a partir do ponto de despejo. Segundo Silva Filho et al. (2007), a geometria dispensa a necessidade de contenção como diques. No método de camadas finas, a lama é disposta em várias lagoas de baixa espessura, onde ocorre a evaporação natural (TAMOTIA, 2000). Pelo método espessado, a melhor forma do transporte lama até a lagoa é por tratores e vagões (SILVA FILHO et al., 2007).

As principais vantagens dos métodos *dry stacking* são: redução de áreas requeridas para disposição; recirculação de soda cáustica e alumina; menor potencial para contaminação de águas subterrâneas. As desvantagens desse método são: maior custo com a preparação da lama para disposição; possível ocorrência de poeira alcalina; está ligada ao clima da região (POWER et al., 2011).

No método de disposição *filter cake* ou *dry cake*, a lama é filtrada, chegando a uma concentração de 50 a 60% de sólidos, podendo ser maior que 65%. Como o resultado da filtração não é bombeável, deve-se ser levado por transportadores ou caminhões (POWER et al., 2011; TAMOTIA, 2000). As principais vantagens e desvantagens são bastante parecidas com as de *dry stacking*.

A lama vermelha na forma pastosa é um fluido não-newtoniano, fortemente tixotrópico e pseudoplástica, assim, estudos sobre o transporte de lama vermelha até a disposição devem ser feitos, já que em algumas plantas, essa disposição está de 3 a 6 km de distância da indústria produtora (NGUYEN & BOGER, 1998; OEBERG & STEINLECHNER apud SILVA FILHO et al., 2007; PURNELL, 2004 apud SILVA FILHO et al., 2007; SILVA FILHO et al., 2007; SOFRA & BOGER, 2002).

c) Método seco

No método seco, ocorre a parcial retirada da água, chegando a 80%. O produto é transportado por caminhão até o local de disposição por caminhão e é então espalhado e compactado. As vantagens dessa forma de disposição é a diminuição no risco de rompimento

de diques, mais fácil reabilitação da área e a recuperação de produtos químicos. As desvantagens desse método são a necessidade da gestão das águas pluviais, a geração de poeira e o alto custo adicional do processo (TAILINGS.INFO, 2014).

d) Método de disposição *off-shore*

O método *off-shore* envolve a disposição em recursos hídricos, principalmente em mar (SILVA FILHO et al., 2007). A disposição no oceano é mais simples, já que o rejeito é despejado diretamente nele através de dutos em águas profundas (POWER et al., 2011). A Organização Internacional Marítima previu o desuso do oceano como disposição até 2015. O Japão possui problemas de disposição em solo, devido a disponibilidade de área para esse fim, assim, os rejeitos eram despejados nos oceanos, mas deve parar até o ano estabelecido. Não foram relatados impactos nas regiões de despejo, entretanto, o solo oceânico foi modificado (POWER et al., 2011). A França também terá que cessar seus despejos até 2015, em determinação da Comunidade Européia e da Convenção de Barcelona. A influência do despejo chega até 50 km, entretanto, não houve intoxicação relatada, embora tenha ocorrido a extinção da macrofauna na região de deságue (DAUVIN, 2010). As vantagens desse método são: não há necessidade de terra para disposição, assim não precisa reabilitação de áreas; menor custo de manutenção. As principais desvantagens são: cobrimento de solos oceânicos e consequente destruição do ecossistema; liberação de materiais tóxicos podendo atingir humanos (POWER et al., 2011).

3.4.4 ***Usos da lama vermelha***

Buscando uma utilização para a lama vermelha, vários estudos em diferentes áreas têm sido feitos e os mais recentes são listados abaixo:

- Degradação de compostos orgânicos como amônia (CAO et al., 2014), fibras farmacêuticas como bezafibrato (LI et al., 2014), anti-inflamatórios (MORUZZI et al., 2014), corantes (OLIVEIRA et al., 2014; SHIRZAD-SIBONI et al., 2014; SOUZA et al., 2013a; SOUZA et al., 2013b; ZHANG et al., 2014), quinolina e dibenzotiofeno (OLIVEIRA et al., 2014);
- Oxidação de compostos sulfurosos (OLIVEIRA et al., 2015);

- Catalisador foto-Fenton (ZHANG et al., 2014); na pirólise (VESES et al., 2015), na produção de biodiesel (LIU et al., 2013); para pirólise de biomassa (KELKAR et al., 2015) e bio-óleos (KARIMI et al., 2014; VESES et al., 2014);
- Recuperação de elementos da própria lama vermelha, como V, Si, Al, As, Mo e Ga (KOBYA et al., 2014); La e Ce (ABHILASH et al., 2013), recuperação de ferro por plasma térmico (JAYASANKAR et al., 2012; RATH et al., 2013) e de terras raras (BORRA et al., 2015);
- Remoção de compostos contaminantes da água ou solo como: flúor (LIANG et al., 2014, LV et al., 2013), cádmio (KALKAN et al., 2013; KHAN et al., 2015), sulfetos (ARDAU et al., 2013), níquel (SMICIKLAS et al., 2013), urânio (VI) e tório (IV) (ZHIRONG et al., 2013), arsênio (PENG et al., 2013; YAN et al., 2013), fósforo, zinco e cobre (NI et al., 2015; PENG et al., 2013), chumbo (SAHU et al., 2013), cromo (LI et al., 2015);
- Coagulante para tratamento de esgotos oleosos (WANG et al., 2015);
- Captador de carbono na forma de metano de petróleo (TEIXEIRA et al., 2014); sequestrador de carbono (CHEN et al., 2015; SI et al., 2013);
- Na construção civil, em argamassa (SENFF et al., 2014), em geopolímeros (BADANOIU et al., 2015a; BADANOIU et al., 2015b; HAJJAJI et al., 2013; HE et al., 2013; KE et al., 2015; KUMAR & KUMAR, 2013; YE et al., 2014; ZHANG et al., 2014), em cimentos (LIU et al., 2013; MANFROI et al., 2013; YAO et al., 2013);
- Sinterização com cinzas (SAMAL et al., 2015);
- Material magnético (OLIVEIRA et al., 2011), síntese de zeólitas magnéticas (BELVISO et al., 2015);
- Catalisador de magnetita (KASTNER et al., 2015);
- Composto polimérico (RACHCHH et al., 2015).

Nos últimos anos, a lama vermelha vem sendo usada para a obtenção de revestimentos. O trabalho mais recente foi publicado por ANTUNES et al. (2014) pelo método de *sputtering* e de implantação iônica e deposição por imersão em plasmas, ambos em aço. Foram encontrados Si, Fe e Al nos filmes depositados; os ângulos de contato foram de 88° e ~100°, respectivamente. A espessura dos filmes foi da ordem de nanômetros, sendo 34 ± 10 nm para o *sputtering* e 520 ± 150 nm para o plasma de imersão.

Anteriormente, Collazo et al. (2012a; 2012b) realizaram dois trabalhos envolvendo o método sol-gel em alumínio AA 2024-T3, que mostraram uma composição de C, Si, O, Zr, e mostraram melhora na resistência mecânica.

Satpathy et al. (2013) utilizaram *plasma spraying* para depositar a lama vermelha em vários substratos: aço inoxidável, cobre, alumínio e aço macio, sendo que a eficiência de deposição variou de 7 a 24%, dependendo da potência e do tipo do substrato, bem como a espessura dos filmes, variando de 155 a 205 μm . Para o alumínio, a espessura variou de 185 a 195 μm . A análise feita por DRX mostrou SiO_2 , TiO_2 , Fe_3O_2 e MgFe_2O_4 .

Sutar e equipe realizaram três estudos envolvendo o revestimento de substratos com lama vermelha e cinzas: um preliminar em 2012 (SUTAR et al., 2012), e dois complementares em 2014 e 2015. Os autores utilizaram *plasma spraying* para deposição de lama vermelha e cinzas em aço, obtendo um revestimento com Fe, Ti, Si, Al, Cr e Ca, uma espessura que variou de 601,9 a 840,4 μm com boa resistência mecânica. No trabalho seguinte, os autores fizeram uma análise morfológica desses filmes, mostrando que a potência influenciava nas deposições, obtendo espessuras que variavam de 180 a 208,4 μm , 288,3 a 321,7 μm , 351,7 a 421,7 μm e 855 a 895 μm com as potências de 6, 9, 12 e 15 kW, respectivamente.

Os primeiros passos deste trabalho foram publicados por SOTTOVIA et al. (2014), onde as condições de 5 minutos, 5 g/L e 200 Hz foram testadas. Elementos da lama vermelha como Si, Ca e Fe foram depositados, e a espessura obtida por ultrassom foi medida em 8,9 ($\pm 3,3$) μm .

3.5 Oxidação eletrolítica assistida por plasma

A eletroquímica estuda processos que envolvem reações de oxirredução, seja para geração de trabalho útil elétrico, denominado processo galvânico, ou a utilização desse trabalho para que ocorram as reações de oxirredução, denominada de eletrólise (TICIANELLI & GONZALEZ, 2013), ou seja, envolve o estudo de reações espontâneas e não-espontâneas, respectivamente. Um sistema eletrolítico deve ser composto de dois eletrodos (um catodo e um anodo) imersos em uma solução eletrolítica. As equações de oxirredução envolvem duas semi-reações: a de redução, onde a espécie reduzida recebe

elétrons e a de oxidação, em que a espécie oxidada perde elétrons, formando o par redox (ATKINS & JONES, 2001).

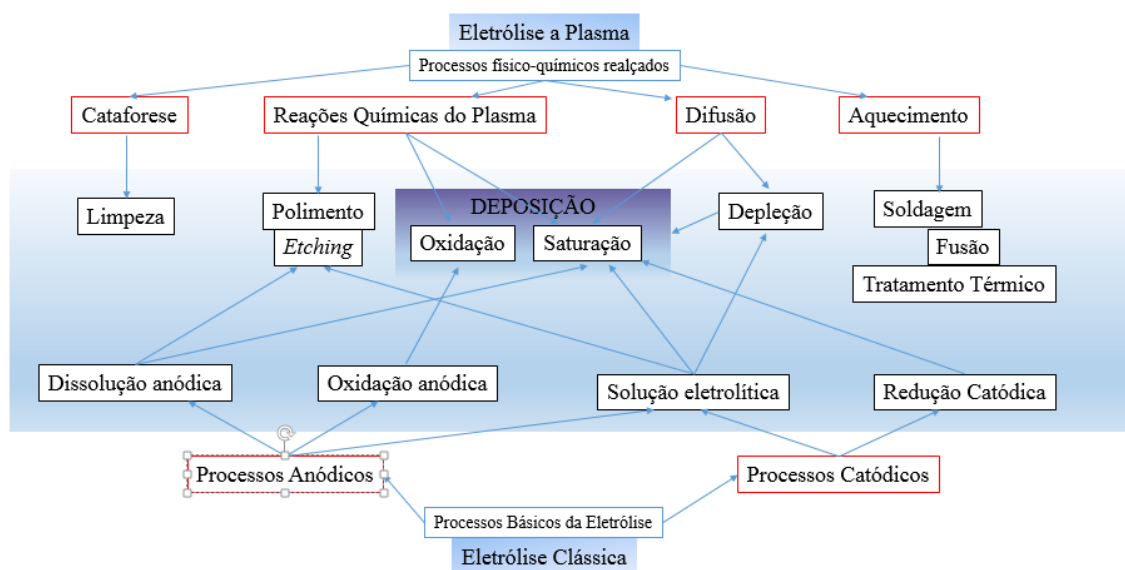
A eletrólise é o processo eletroquímico das reações não espontâneas, pela passagem de corrente elétrica em uma célula eletrolítica, a oxidação ocorre no eletrodo anódico e a redução no eletrodo catódico (ATKINS & JONES, 2001). A eletrodeposição consiste em revestir um metal com um filme fino, provocando sua redução; podendo ser dividida em galvânica e potenciostática. Na eletrodeposição galvanostática, a corrente elétrica, ou a densidade de corrente é mantida constante durante a eletrólise. Esse processo necessita de uma fonte simples de corrente. Já na eletrodeposição potenciostática, a diferença de potencial é mantida constante durante o processo, sendo mais precisa que a anterior, pois pode-se aplicar o potencial exato das reações (ATKINS & JONES, 2001; GAMBOA et al., 1998; LIMA, 2010; PERES, 1989).

Outro tipo de uso da eletrólise é pela anodização, que consiste na oxidação de metais para evitar sua corrosão. Os metais chamados de válvula, como o alumínio, titânio, vanádio, cromo, zircônio, nióbio, háfnio, etc., quando submetidos a uma eletrólise na parte catódica, deixam a corrente fluir facilmente, enquanto que, se colocados na parte anódica fazem com que a corrente se estabilize. Tal qual a eletrodeposição, pode-se operar a anodização nos modos potenciostático e galvanostático (SIKORA, 2011; PERUZZO & CANTO, 2006).

A oxidação eletrolítica assistada por plasma (PEO), tal como a eletrólise convencional, conta com dois eletrodos (um anodo e um catodo), um eletrólito, e uma fonte de tensão. O plasma é constituído por íons que se movem livremente, podendo conduzir eletricidade, além de ser capaz de produzir partículas capazes de reagir quimicamente (FRIDMAN & KENNEDY, 2004). Inicialmente, o plasma modifica a eletrólise devido a mudanças físico-químicas e processos na superfície da amostra, introduzindo processos térmicos, de difusão, novas reações e transporte de macropartículas (YEROKHIN et al., 1999). Em baixos valores de tensão, um filme passivo é formado. Quando essa diferença de potencial aumenta, esse filme é dissolvido dando lugar a um mais poroso. Se o campo elétrico for intenso o suficiente, ocorre o rompimento da rigidez dielétrica, aparecendo pequenas centelhas que, com uma diferença de potencial mais elevada, transformam-se em micro-arcs. Esta técnica diferencia-se da anodização por utilizar uma voltagem maior, além de não utilizar, em seu processo, substâncias nocivas como ácido sulfúrico e hidróxido de sódio (GIANELLI, 2014).

Enquanto a eletrólise convencional tem duas fases (eletrólito e metal), a eletrólise a plasma tem quatro fases (eletrólito, metal, dielétrico e gás, sendo essas duas últimas de baixa condutividade elétrica). Em uma solução aquosa, pode ocorrer a liberação do gás hidrogênio na parte catódica, e na parte anódica, além da liberação de oxigênio, a oxidação pode levar à dissolução do metal. Há várias aplicações para a eletrólise a plasma como no tratamento térmico, fusão, soldagem, limpeza, *etching*, polimento, depleção e deposição. O método de deposição (PED – Plasma Eletrolítico de Deposição) pode ser dividido em oxidação (PEO, também conhecido como oxidação por micro-arcos) e saturação – PES - (que engloba os processos de carbonetação, nitretação e de boretação). A Figura 3 ilustra os processos que podem ser feitos por PEO e as relações com os processos de eletrólise convencional (YEROKHIN et al, 1999).

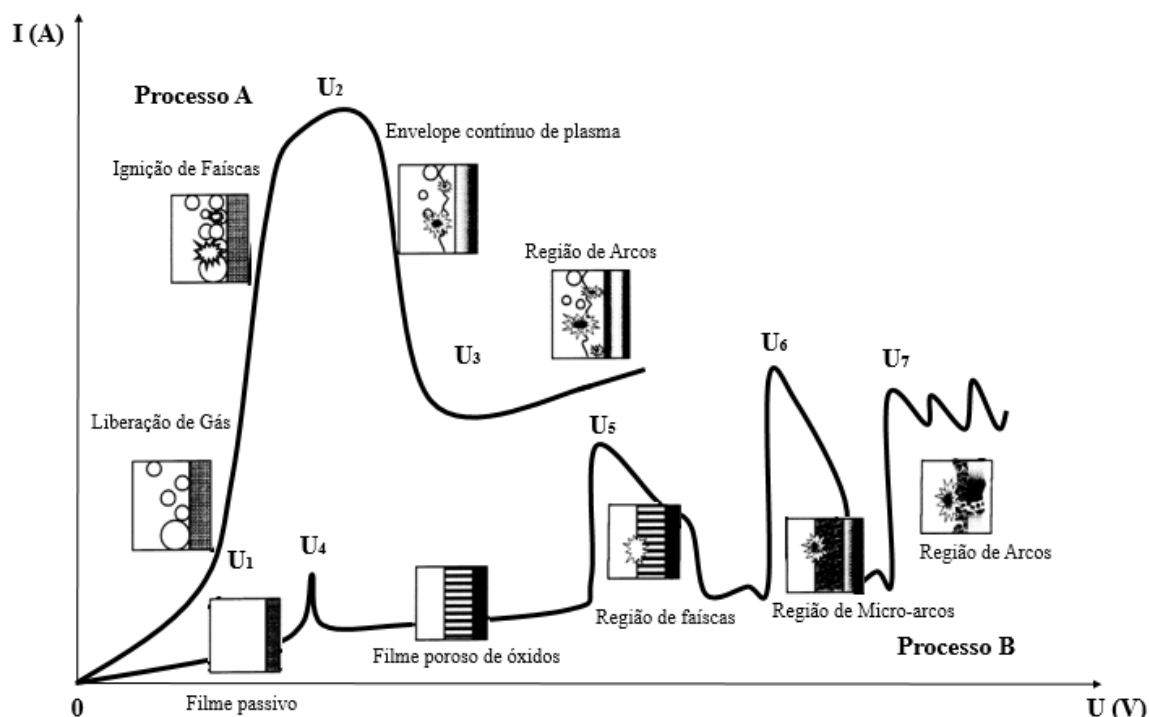
Figura 3: Processos de PEO e sua relação com processos de eletrólise convencional.



Fonte: Adaptado de YEROKHIN et al., 1999.

Yerokhin et al. (1999) descreveram as características da liberação de gás (Processo A da Figura 4) e da formação do filme óxido (Processo B da Figura 4), de acordo com a variação da voltagem e corrente. Segundo Gupta et al. (2007), fatores como potencial, temperatura, geometria, natureza e propriedades do eletrólito influenciam na formação do processo de eletrólise.

Figura 4: Comportamento da corrente na formação de gás próxima ao eletrólito (Processo A) e na formação do filme óxido na superfície do substrato (Processo B).



Fonte: Adaptado de YEROKHIN et al., 1999.

Com baixa voltagem, o sistema funciona de acordo com a Lei de Faraday e a corrente varia de acordo com a lei de Ohm. Na região de 0 a U_1 no Processo A, e de 0 a U_4 no Processo B, o aumento da tensão produz um aumento proporcional na corrente. Porém, a partir de um certo valor de tensão, começam a ocorrer mudanças significativas no processo, não valendo a lei de Faraday (YEROKHIN et al., 1999).

Para o Processo A, na região de U_1 a U_2 , o aumento da tensão leva a uma luminescência da superfície da amostra, enquanto que o aumento da corrente é limitado pelo aparecimento de gases nos eletrodos, como O_2 e H_2 . A solução em volta do eletrodo entra em ebulição. No ponto U_2 , o eletrodo é envolto por um vapor de baixa condutividade elétrica. Com a estabilização do vapor, de U_2 a U_3 , a corrente cai, começando arcos elétricos acompanhados de um ruído característico (YEROKHIN et al., 1999).

No processo B, inicialmente, ocorre a passivação da superfície em U_4 , que é o potencial de corrosão do material. Na região de U_4 a U_5 , começa a ocorrer o filme poroso até atingir U_5 em que o campo elétrico chega a um valor crítico, rompendo o filme. A partir daí, arcos e luminescência são observados em toda a superfície do filme. No ponto U_6 , o

mecanismo de ionização por impacto é mantido pela ionização térmica. De U_6 a U_7 , a espessura do filme diminui a ocorrência de microarcs, e a partir de U_7 , os microarcs penetram no filme podendo causar fraturas térmicas no filme (YEROKHIN et al., 1999).

A temperatura na área dos microarcs pode chegar a 20.000 K, dependendo das estruturas de descarga, os intervalos foram relatados de 1800 a 3000 K (VAN, 1977 apud YEROKHIN et al., 1999), de 3000 a 6000 K e de 10000 a 20000 K (KHARITONOV, 1988 apud YEROKHIN et al., 1999). Um estudo espectral feito relatou uma temperatura de 6800 a 9500 K na parte quente e de 1600 a 2000 K na parte ao redor das descargas (KHARITONOV, 1988 apud YEROKHIN et al., 1999). O envelopamento gasoso de eletrodo contínuo ou descontínuo, depende das condições de formação das bolhas, como troca de calor entre a superfície do eletrodo e o eletrólito e a descarga eletrônica (YEROKHIN et al., 1999).

A difusão nos processos PED ocorre pela diferença de composição química entre o eletrodo e o vapor. A saturação da superfície ocorre na parte anódica ou catódica. Na parte anódica, o eletrólito deve ser escolhido de forma que os íons fiquem negativos e bombardeiem a superfície do eletrodo. O fator limitante da difusão é a concentração do vapor ao redor do eletrodo. Pode-se formar ainda uma camada de óxidos na superfície do filme, para evitá-la deve-se polarizar o catodo (YEROKHIN et al., 1999).

Várias estruturas podem ser formadas durante a eletrólise devido às reações termoquímicas do plasma, como fases metaestáveis de alta temperatura, soluções fora do equilíbrio, compostos complexos, fases vítreas, etc., podendo ocorrer na região de vapor, próxima do eletrodo ou no próprio eletrodo (YEROKHIN et al., 1999).

O PEO é dividido em duas fases: ionização e condensação. No primeiro, com o campo elétrico intenso, ocorre a ionização do material, que pode ser térmica ou por impacto na área de descarga, ocorrendo reações exotérmicas. O campo elétrico separa as partículas carregadas no plasma. No segundo passo, a temperatura cai rapidamente e os compostos são condensados dentro das descargas. Como o resfriamento é muito rápido, sólidos fora do equilíbrio podem ser incorporados à temperatura ambiente. A composição da fase dita as propriedades mecânicas e tribológicas da superfície (YEROKHIN et al., 1999).

Efeitos catafóricos, como a transferência de macropartículas para dentro ou fora de eletrodos, podem ser explicados pelas descargas na superfície que levam a hidratação e carregamento de macropartículas e efeitos hidrodinâmicos pelo calor. Assim, soluções

coloidais podem ser usadas para aprimoramento de revestimentos (YEROKHIN et al., 1999).

Os regimes elétricos no plasma são três, sendo eles (YEROKHIN et al., 1999):

- Regimes que promovem a sublimação de macropartículas na descarga ao redor do eletrodo;
- Sinterização de macropartículas na superfície do eletrodo, e;
- Fusão de macropartículas dentro do filme dando origem a estruturas complexas.

A densidade de corrente é o principal parâmetro a ser monitorado no PEO e deve estar entre 0,01 a 0,3 A/cm², pois define o crescimento do filme, segundo a lei de Faraday, sendo rápido no começo e lenta quando as condições forem estabelecidas. No PES, o principal parâmetro a ser monitorado é a voltagem, que consiste em um rápido aumento da voltagem e posteriormente manutenção do processo potencioestático para estabilização da temperatura (YEROKHIN et al., 1999).

Os eletrólitos que podem ser utilizados no PEO, para tratamento de alumínio, são aqueles que promovem a (YEROKHIN et al., 1999):

- Dissolução do alumínio como NaCl, NaClO₃, NaOH, HCl e NaNO₃;
- Lenta dissolução do metal: H₂SO₄, (NH₄)₂S₂O₈, Na₂SO₄;
- Passivação do metal como acetato de sódio, ácido fosfórico, ácido bórico, sais de carbono, polímeros inorgânicos (como silicatos, aluminatos, tungstatos e molibdatos), fosfatos de metais alcalinos.
- E também, eletrólitos com flúor: KF e NaF.

Para o PES, a seleção do eletrólito é mais simples, compostos com carbono e nitrogênio podem ser utilizados como: HCONH₂, H₂N(CH₂)₂OH e CO(NH₂)₂ (YEROKHIN et al., 1999).

Os eletrólitos podem ser classificados ainda em quatro grupos (YEROKHIN et al., 1999):

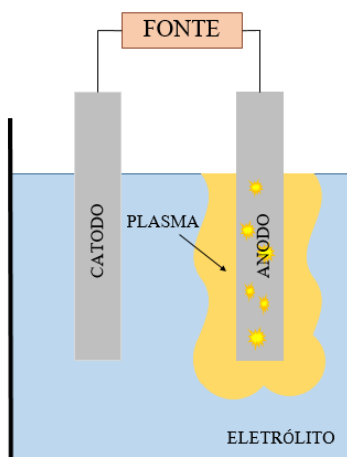
- Soluções que incorporam apenas oxigênio;
- Eletrólitos que contenham compostos anódicos ou catódicos que incorporam outros elementos, e;

- Suspensões que promovam o transporte catafórico de partículas que melhorem o revestimento.

A condutividade da solução pode ser melhorada incorporando compostos como NaOH ou KOH ou aqueles que promovam a oxidação do metal (YEROKHIN et al., 1999).

O PEO promove a oxidação de metais válvula como titânio, alumínio, magnésio, nióbio e zircônio formando um revestimento cerâmico resistente à corrosão (GU et al., 2006; MARTIN et al., 2013), sendo que o processo se dá na parte anódica (Figura 5). Podendo tratar economicamente peças de vários tamanhos, formas, tanto interna como externamente (CURRAN et al., 2005). É usado em indústrias têxteis, de gás, de óleo, eletrônica, biomédica, aeroespacia e metalúrgica (HUSSEIN et al., 2010).

Figura 5: Desenho esquemático dos componentes de um sistema de plasma eletrolítico de oxidação e o plasma na parte anódica.



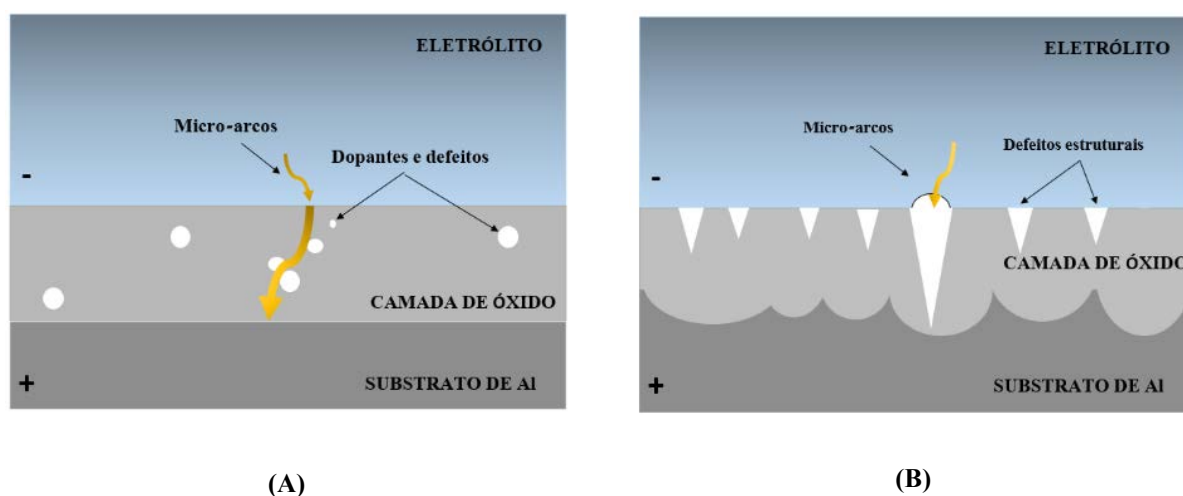
Fonte: Adaptado de ANTONIO, 2010.

Segundo Hussein et al. (2010), as descargas mais fortes formam os poros do revestimento. Segundo Curran et al. (2006), a formação de poros se dá pela presença de oxigênio, pois como as descargas elétricas são muito rápidas, o oxigênio fica preso no metal fundido que é rapidamente resfriado. Os processos de fusão, derretimento, solidificação, sinterização e densificação do óxido são partes do PEO. Como consequência das descargas elétricas, óxido ou metal derretido é ejetado do filme ou substrato indo para a superfície onde é resfriado rapidamente ocorrendo sua solidificação e cristalização (HUSSEIN et al., 2013; JOVOVIC et al., 2012).

O PEO, quando aplicado em alumínio, é capaz de produzir revestimentos espessos, aderentes e duros de alumina. E essas características são determinadas por parâmetros como composição do eletrólito, substrato, corrente e densidade de corrente e também pelas descargas elétricas (CAKMAK, 2010 apud HUSSEIN et al., 2010). Há três modelos de formação de micro-arcos. A condição comum aos modelos, é que todos se iniciam na fase gasosa do eletrólito, ao invés da ruptura dielétrica. Os elétrons livres aparecem na interface do metal e do eletrólito, independente do vapor. Esses elétrons livres também participam de reações com a água formando gás hidrogênio e oxigênio (YEROKHIN et al., 2003).

No primeiro modelo (Figura 6 – (A)), os micro-arcos aparecem como resultado da ruptura da rigidez dielétrica do filme óxido em um campo elétrico intenso (YEROKHIN et al., 2003). Tal ruptura ocorre quando a tensão aplicada ultrapassa a tensão crítica do filme passivo do substrato (KUMAR et al., 2014). Ainda, segundo Kumar et al. (2014), essa ruptura da rigidez dielétrica depende do óxido do substrato a ser utilizado, da condutividade e do pH da solução e íons presentes. Wang et al. (2014) complementa dizendo que a tensão de ruptura depende da concentração de íons OH. A ruptura se dá em defeitos e dopantes do filme, formando uma avalanche de elétrons. Isso ocorre quando a tensão cresce proporcionalmente à espessura do filme. No segundo modelo (Figura 6 – (B)), cada micro-arco é uma formação gasosa induzida pela ruptura da rigidez dielétrica no topo do microporo (YEROKHIN et al., 2003).

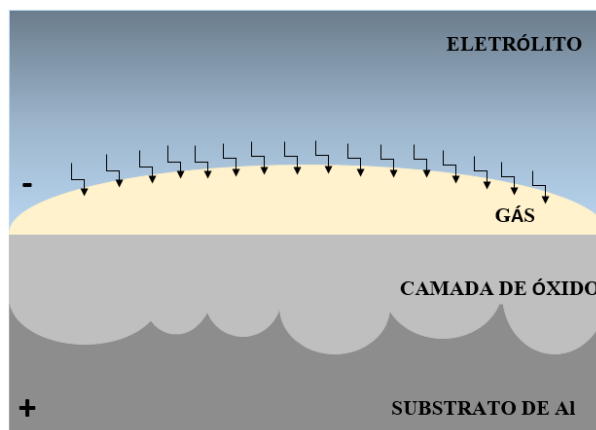
Figura 6: Modelos de formação de microarcos.



Fonte: Adaptado de YEROKHIN et al., 2003.

Há ainda um terceiro modelo observado por Hickling & Ingram (1964 apud YEROKHIN et al., 2003). Neste modelo, ocorrem pequenos arcos na interface do eletrólito e formação de bolhas acompanhada de oxidação (Figura 7).

Figura 7: Terceiro modelo de formação dos microarcos.



Fonte: Adaptado de YEROKHIN et al., 2003.

Hussein et al. (2010 apud CHENG et al., 2013) propuseram três modelos de descarga elétrica em alumínio. No Tipo A, as descargas têm origem na região de gás próxima ao revestimento ou no próprio revestimento. No Tipo B, seriam originadas na interface entre o revestimento e o substrato e no Tipo C, seriam originadas nos poros ou trincas. Dehnavi et al. (2014) explicam melhor a proposta de Hussein: as descargas A e C provém das descargas de gás nos microporos dos revestimentos e o Tipo B da ruptura dielétrica da camada óxida. Cheng et al. (2013) propuseram ainda um outro modelo, que chamou de Tipo D, em que as descargas ocorrem na interface entre a camada mais interna e a mais externa, o que levaria ao crescimento de camadas internas. Assim, existem correspondências entre os modelos, mas ainda há necessidade de maior conhecimento dos mecanismos de descargas e do processamento a oxidação eletrolítica assistida por plasmas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparo da lama vermelha

A lama vermelha, que foi utilizada para as deposições, foi coletada da lagoa de disposição em uma planta industrial de processamento de bauxita, localizada na cidade de Alumínio-SP. As amostras foram secas em estufa Nova Ética, no Núcleo de Automação e Tecnologias Limpas, NATEL, da UNESP de Sorocaba, a 50°C durante 24 horas, maceradas, secas novamente durante 48 horas, e então armazenada. A Figura 8 (A) mostra a lama que foi coletada na lagoa e a Figura 8 (B), a lama pronta para sua utilização. Além da secagem, nenhum tratamento químico ou térmico foi feito.

Figura 8: (A) lama vermelha na forma pastosa e (B) lama vermelha após secagem e moagem.



(A)



(B)

Fonte: O autor (2015).

4.2 Preparo dos substratos para deposição

O substrato é uma liga de alumínio 5052 com a composição em massa apresentada na Tabela 4, e tem seu ponto de fusão em 605°C (AALCO, 2015).

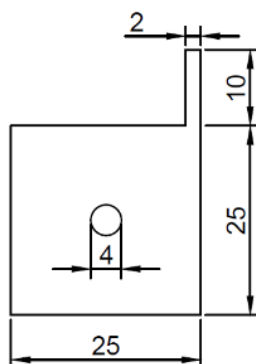
Tabela 4: Porcentagem da liga de alumínio 5052 segundo o fabricante, sendo a porcentagem restante de alumínio.

Elemento	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Outros
(%)	0,25	0,40	0,10	0,10	2,2 -2,8	0,15 - 0,35	0,10	0,15

Fonte: ABNT, 2006.

Os substratos, como ilustrados na Figura 9 possuem a dimensão de 25 x 25 x 1,3 mm, um apêndice para a fixação dos mesmos no sistema eletrolítico e são providos de um furo central (diâmetro de 4 mm) para o ensaio resistência mecânica.

Figura 9: Geometria dos substratos utilizados para as deposições (unidades em mm).



Fonte: O autor (2015).

As amostras foram polidas apenas no lado das análises para garantir uma maior uniformidade e menor rugosidade. Assim, foram utilizadas lixas de 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh, obtendo-se o polimento final com o auxílio de uma micro retífica, agente polidor e pano de algodão, até que ficassem espelhadas. As bordas dos substratos foram lixadas com apenas a lixa de 100 micras.

Após o polimento, os substratos foram limpos, a fim de retirar os resíduos do processo, em um banho de ultrassom (Cristófoli Biosegurança, do Laboratório de Plasmas Tecnológicos, LaPTec) com detergente especial (Det Limp S32) por 600 segundos, e em seguida com acetona, água deionizada e álcool isopropílico, duas vezes e durante 480 segundos cada. Os substratos foram secos com um soprador térmico (Black & Decker® Profissional - do Laboratório de Plasmas Tecnológicos, LaPTec) e armazenados.

4.3 Processo para deposição de lama vermelha

4.3.1 *Processamento a plasma*

O sistema para processamento a plasma foi constituído por uma fonte de tensão MAO-30 da Plasma Technology Ltd. - Figura 10 - (as principais especificações técnicas da fonte são mostradas na Tabela 5), e um sistema de eletrodos montado pelo Mestre César Augusto Antônio e pelo Professor Doutor Nilson Cristino Cruz, e está no Laboratório de Plasmas Tecnológicos LaPTec da UNESP de Sorocaba.

Figura 10: Sistema do plasma eletrolítico. À esquerda da foto, a fonte de tensão e à direita, na mesa da frente, o sistema de eletrólise.



Fonte: O autor (2015).

Tabela 5: Principais especificações da fonte de tensão.

Tensão	Polo positivo: 80 – 800 V Polo negativo: 20 – 200 V
Frequência	30 – 3000 Hz
Corrente de saída	3 – 30 A
Ciclo de trabalho	10 – 80 %

Fonte: PLASMA TECHNOLOGY, [s.d].

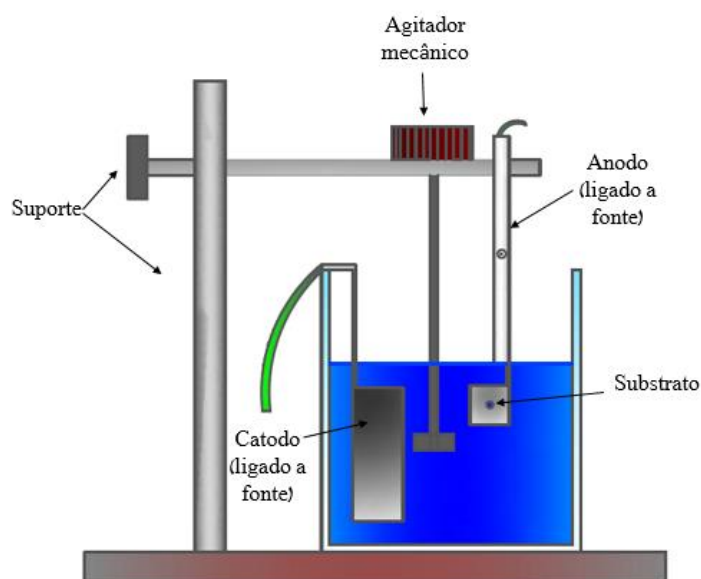
Por definição, tensão é a diferença de potencial que é aplicada entre os eletrodos do sistema; a frequência é o número de repetições do pulso em um período de tempo; sendo esse período dividido pelo ciclo de trabalho (*duty circle*) que foi descrito por Dehnavi e equipe (2013) pela Equação 6:

$$Dt = \left(\frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde $(t_{on} + t_{off})$ é a duração do pulso, t_{on} é o tempo ligado e t_{off} é o tempo desligado do pulso. A corrente pulsada possui vantagens sobre a contínua, pois evita-se o carregamento em determinadas áreas, melhorando a densidade de corrente, além de melhorar a eletrodeposição (SOUZA, 2006).

O sistema de eletrólise é constituído pelos eletrodos, onde no ânodo é fixada a amostra a ser tratada, por um cátodo retangular curvo de aço inoxidável, de dimensões de 15,6 x 6 cm, e pela solução eletrolítica que foi colocada em um béquer de 500 mL. A fim de garantir a homogeneidade da solução, utilizou-se um agitador mecânico acoplado ao sistema. A Figura 11 mostra em detalhes os eletrodos e o agitador.

Figura 11: Sistema eletrolítico provido dos eletrodos e agitador mecânico.



Fonte: Adaptado de ANTONIO, 2011.

4.3.2 *Preparo da solução eletrolítica*

A solução eletrolítica foi constituída de lama vermelha, água deionizada e pastilhas de KOH (ECIBRA[®]), que aumentam a condutividade e corrigem o pH, que foi obtido em torno de 11. Pela definição, a lama vermelha é um resíduo insolúvel, formando-se uma suspensão ao ser adicionada à água deionizada, porém, neste trabalho será mantido o termo de solução. Alguns fatores de deposição (tratamento da superfície) foram fixados: tensão, ciclo de trabalho e concentração de KOH na solução eletrolítica. A tensão foi fixada naquela em que se acendia o plasma em todas as condições do planejamento, bem como a concentração de KOH e ciclo de trabalho. Assim, os parâmetros fixos foram (Tabela 6):

Tabela 6: Parâmetros fixos nas deposições:

Tensão (V)	600
Ciclo de trabalho (%)	60
Concentração de KOH (g/L)	0,2052 ($\pm 0,0001$)

Fonte: O autor (2015).

Aproximadamente 400 mL da solução foram colocados em um béquer. A temperatura da solução foi medida antes do início das deposições e depois das deposições, sendo em torno de 22 °C e 85 °C, respectivamente. O resultado do tratamento do alumínio com lama vermelha é chamado de revestimento.

Outros parâmetros do sistema eletrolítico foram variados na forma de planejamento fatorial para analisar sua influência nos revestimentos, e estes estão descritos no item 4.5. Além disso, o reuso da mesma solução também foi estudado, obtendo assim, três planejamentos fatoriais: primeiro uso da solução, primeiro reuso e segundo reuso da mesma solução. A solução eletrolítica era repostada durante o processamento, pois ocorria evaporação de água.

4.4 Planejamento de experimentos

Quando se quer investigar vários parâmetros de um experimento, o planejamento fatorial é o mais eficiente, pois todas as combinações possíveis podem ser estudadas. Segundo Montgomery (2001), esse tipo de planejamento possui várias vantagens, pois ao testar vários níveis, evita-se a conclusão precipitada dos efeitos dos fatores, além de se analisar a relevância de fatores combinados. São necessários pelo menos dois valores quantitativos em níveis de máximo e mínimo ou a ausência de um fator, um experimento dessa forma é dito 2^k , em que k é o número de fatores a serem analisados. Esse experimento caracteriza-se pela predominância de um ou mais fatores. Quando três fatores são relevantes, o experimento é dito fatorial 2^3 (MONTGOMERY, 2001).

Assim, três fatores foram estudados para verificar a influência nas deposições de lama vermelha, em dois níveis, um máximo e um mínimo, fornecendo um planejamento fatorial 2^3 , obtendo-se assim oito séries. Os parâmetros variados foram: concentração da solução eletrolítica, frequência e tempo de deposição. A Tabela 7 mostra os valores de cada fator e a Tabela 8 mostra a distribuição nas séries.

Tabela 7: Parâmetros e valores de máximo e mínimo utilizados no planejamento fatorial.

Fatores	-	+
Concentração (g/L)	1	5
Frequência (Hz)	200	300
Tempo (minutos)	10	20

Fonte: O autor (2015).

Tabela 8: Distribuição dos valores dentro das séries.

Número da Série	Concentração	Frequência	Tempo
1	+	+	+
2	+	+	-
3	-	-	+
4	+	-	-
5	-	+	-
6	-	+	+
7	-	-	-
8	+	-	+

Fonte: O autor (2015).

Os valores dos parâmetros foram obtidos experimentalmente. O valor de frequência foi obtido a partir do momento em que se acendeu o plasma na solução, porém percebeu-se que com frequências de 400 Hz e maiores, ocorria intensa evaporação da água, inviabilizando o estudo de reuso de soluções. A concentração de 5 g/L já havia sido estudada anteriormente e foi mantida no presente estudo. A partir dela foram verificadas concentrações menores, sendo que a de 1 g/L apresentou diferenças das de maiores concentrações, e também foi capaz de acender o plasma nas duas condições de frequência estabelecidas. Foram feitos testes de tempo de 5, 10, 15, 20 e 30 minutos, sendo que esse último e o primeiro foram excluídos, pois perder-se-ia fatores intermediários; a de 15 minutos mostrou-se bastante parecida morfologicamente e quimicamente com a de 10 minutos, não sendo escolhida também.

4.5 Técnicas de caracterização

A lama vermelha utilizada para o tratamento dos substratos foi analisada e caracterizada pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS), Difração de raios-X (DRX) e por Espectrometria de Infravermelho (FTIR). Os revestimentos obtidos da deposição de lama vermelha por plasma eletrolítico foram analisados pelas mesmas técnicas utilizadas para a lama vermelha e também foram feitas as análises quanto a sua rugosidade (pela técnica de Perfilometria), ângulo de contato, energia de superfície, corrente parasita e desgaste mecânico através da Técnica de- Pino-sobre-disco. A descrição de todas essas técnicas é apresentada no Apêndice B deste trabalho.

4.5.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS)*

O estudo morfológico da lama vermelha e dos revestimentos foi feito através de um Microscópio Eletrônico de Varredura (JEOL JSM-6010LA) – Figura 12 – obtendo-se micrografias por elétrons secundários, do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da UNESP de Sorocaba, sendo que quatro regiões diferentes das amostras foram analisadas, com os aumentos de 950, 2500, 5000 e 9500 vezes. A análise elementar da lama vermelha e dos revestimentos foi feita pelo mapeamento de quatro regiões diferentes através de um Espectrômetro de Dispersão de Energia acoplado ao MEV, sendo o *spot size* de aproximadamente 4 nm de diâmetro. Além disso, três regiões distintas foram analisadas por pontos, cada uma com seis pontos, dando um total de 18 pontos, por amostra. As amostras, tanto de lama vermelha como dos revestimentos, foram fixadas no suporte com o auxílio de uma fita de carbono.

Figura 12: Microscópio Eletrônico de Varredura do LMCMat.



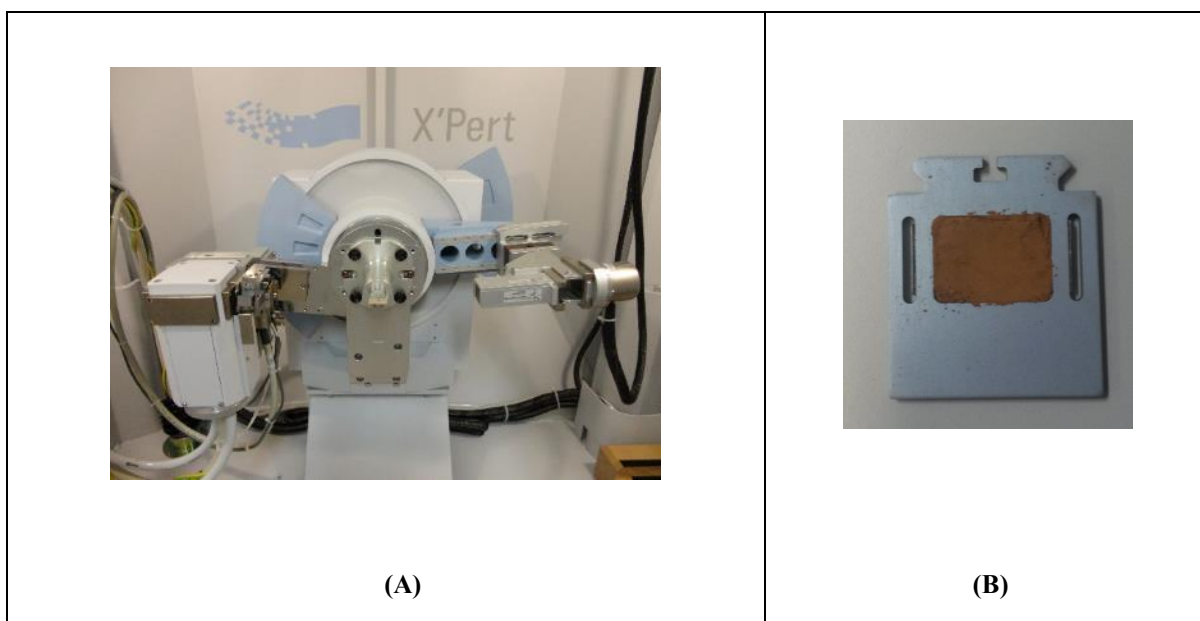
Fonte: O autor (2015).

Para evitar o carregamento de algumas amostras e perda da qualidade da imagem, estas foram recobertas por um filme fino de ouro e platina através do equipamento Denton Vacuum Desk V, do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da UNESP de Sorocaba.

4.5.2 Difratometria de Raios-X (DRX)

A análise da cristalografia da lama vermelha e dos revestimentos foi feita por um equipamento de Difração de Raios-X, (PANalytical X'Pert Pro) – Figura 13(A), que usa radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,54$ nm), localizado no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da UNESP de Sorocaba. As análises foram feitas no modo 2Theta-Theta, nas condições de 45 kV, 40 mA, fenda divergente fixa de 1° a 2° e varredura dos ângulos de 10° a 80°. Uma amostra de lama vermelha foi compactada em um suporte para a análise (Figura 13(B)), sendo utilizado um passo de 0,01 e tempo por passo de 35 segundos; para os revestimentos, foi utilizado um passo de 0,03 e o tempo por passo foi de 1 segundo.

Figura 13: (A) amostra tratada acoplada ao equipamento e (B) amostra da lama vermelha na forma de pó no suporte para análise.



Fonte: O autor (2015).

4.5.3 ***Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)***

Os grupos químicos da lama vermelha, do substrato polido e dos filmes depositados foram analisados por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, no modo de transmitância, através do equipamento Jasco FTIR-410, no Laboratório de Plasmas Tecnológicos LaPTec da UNESP de Sorocaba. As amostras foram submetidas a 128 varreduras, na faixa de número de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

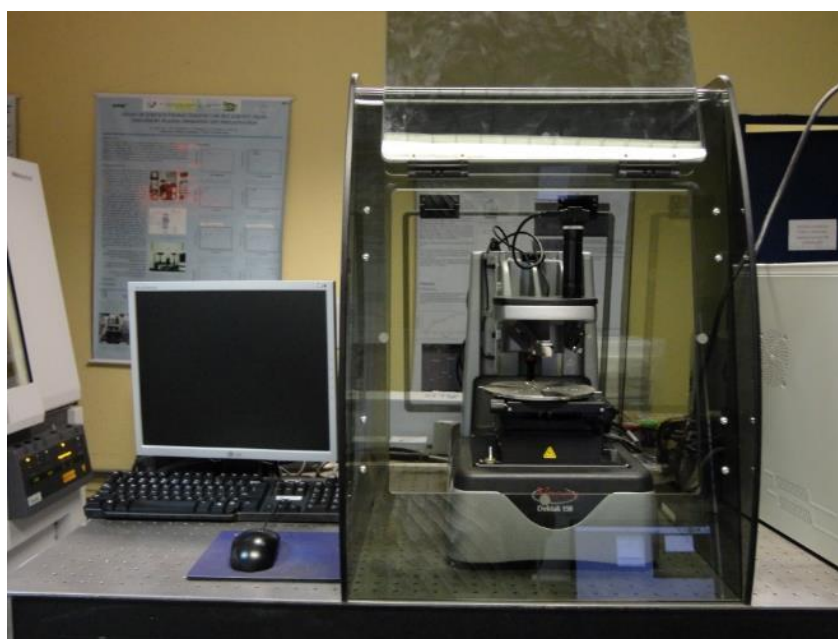
4.5.4 ***Rugosidade dos revestimentos***

A rugosidade dos revestimentos obtidos e do substrato sem tratamento foi medida com o perfilômetro Veeco DekTak ISO (Figura 14) no Laboratório de Plasmas Tecnológicos LaPTec da UNESP de Sorocaba. Cada amostra foi medida 20 vezes, horizontalmente e perpendicularmente, em diferentes regiões, obtendo-se assim uma média aritmética. O equipamento foi operado com os parâmetros de análise da Tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros utilizados para a análise das amostras.

Raio da Ponta	12,5 μm
Duração da Medida	15 segundos
Força aplicada	3 mg
Comprimento de análise	2000 μm
Resolução	0,444 $\mu\text{m}/\text{amostra}$

Fonte: O autor (2015).

Figura 14: Perfilômetro utilizado para as análises de rugosidade.

Fonte: O autor (2015).

4.5.5 Molhabilidade e Energia de Superfície

A molhabilidade e a energia de superfície foram medidas utilizando-se um goniômetro Ramé-Hart 100-00, do Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec), da UNESP de Sorocaba, como mostra a Figura 15. O equipamento consiste de uma fonte luminosa, uma câmera de captura de imagem, uma plataforma ajustável e uma micro seringa que pode produzir gotas de 0,2 μL . As imagens são enviadas ao programa de computador DropImage que calcula os ângulos.

Figura 15: Goniômetro Ramé-Hart 100-00 utilizado para análises de molhabilidade e energia de superfície.



Fonte: O autor (2015).

A molhabilidade é medida através do ângulo de contato da gota de água deionizada (produzida pela micro-seringa) com a superfície da amostra. Foram aplicadas três gotas em áreas diferentes da amostra, cada gota sendo medida dez vezes, perfazendo um total de 30 medidas.

A energia de superfície foi obtida através da média geométrica calculada a partir de um líquido polar, água e de um líquido apolar, diiodometano. O diiodometano foi aplicado na superfície da mesma forma que a água, tendo seus ângulos também medidos.

4.5.6 *Espessura dos revestimentos pela medição de corrente parasita*

A espessura dos revestimentos obtidos por PEO foi medida por corrente parasita, um método não destrutivo, que é capaz de medir camadas não condutoras. O equipamento utilizado para a medição foi o QNIX® 7500 (Figura 16), que é provido de uma sonda que pode ser colocada diretamente sobre a amostra. Foram feitas seis medidas em cada amostra, obtendo-se então, a média aritmética.

Figura 16: Equipamento utilizado para a medição de corrente parasita.



Fonte: QNIX®, [s.d].

Afim de verificar as medições feitas por corrente parasita, a espessura dos revestimentos da primeira série foi verificada através da Microscopia Eletrônica de Varredura e de Espectrometria de Dispersão de Energia. Para isso, foi feito um corte transversal dos substratos tratados por PEO em uma serra *cut off* Teclago CM40, embutidos em uma resina de poliéster Teclago, lixados por uma politriz Teclago PVV, com as lixas de 320, 420, 800 e 1200 mesh, polidos com o auxílio de um agente polidor de alumina e feltro, sendo então metalizados e analisados por MEV/EDS. A Figura 17 mostra a amostra preparada para a metalização e análise por MEV/EDS.

Figura 17: Amostra de três deposições diferentes embutidas e lixadas, prontas para a análise por MEV/EDS.



Fonte: o autor (2015).

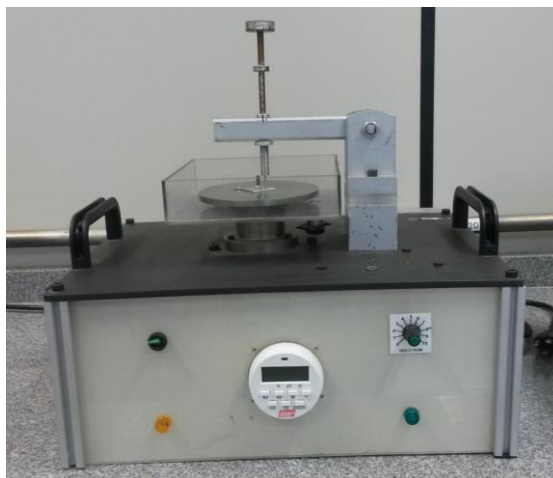
Três regiões diferentes foram analisadas para cada deposição, no modo de elétrons retroespalhados, sendo que cada região foi medida dez vezes, obtendo-se uma média

aritmética de um total de 30 medidas por amostra. Além disso, foi feito o mapeamento das regiões por EDS que auxiliaram na medição da espessura.

4.5.7 *Resistência mecânica dos revestimentos através do ensaio de desgaste por pino-sobre-disco*

A resistência mecânica dos revestimentos foi verificada através do ensaio de desgaste por pino-sobre-disco. O equipamento de desgaste foi desenvolvido pelo Mestre César Augusto Antônio e pelo Professor Doutor Nilson Cristino da Cruz e está localizado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da UNESP de Sorocaba. O equipamento (Figura 18) conta com um plano circular ligado a um motor, ajuste de rotação, um braço com suporte para pino e carga.

Figura 18: Equipamento de desgaste.



Fonte: O autor (2015).

Os testes foram feitos de acordo com os parâmetros da Tabela 10. Para a mesma condição de deposição foram realizados três ensaios, obtendo-se uma média a partir dos valores de massa, já que a densidade das amostras é desconhecida, inviabilizando o estudo por perda de volume. As massas, tanto do pino como da amostra, foram medidas antes e depois do ensaio, com o auxílio de uma balança Quimis®, com precisão de 0,1 mg. A trilha de desgaste foi analisada também por microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 10: Parâmetros do ensaio de desgaste por pino-sobre-disco.

Velocidade (m/s)	0,0631
Distância percorrida (m)	56,79
Diâmetro da trilha (mm)	18
Tempo de ensaio (minutos)	15
Diâmetro do pino (mm)	4
Pressão da amostra (Mpa)	0,106
Temperatura (°C)	23

Fonte: O autor (2015).

O pino de aço utilizado foi 9861 HSS M2, com a seguinte composição em porcentagem de massa (Tabela 11).

Tabela 11: Composição química do pino utilizado para o desgaste.

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cr	V	W	Mo
(%)	0,78 – 0,88	0,15 – 0,40	0,03	0,03	0,20 – 0,45	3,75 – 4,50	1,75 – 2,20	5,50 – 6,75	4,50 – 5,50

Fonte: ABNT, 2005.

A porcentagem de melhoria na resistência ao desgaste foi calculada a partir da Equação 7, sendo a perda de massa uma fração da variação da massa do desgaste do revestimento e da variação da massa de desgaste do alumínio.

$$\left(1 - \left(\frac{\Delta Mr}{\Delta Ma}\right)\right) \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Onde, ΔMr é a variação da massa de desgaste do revestimento, ΔMa é a variação da massa de desgaste da amostra sem tratamento.

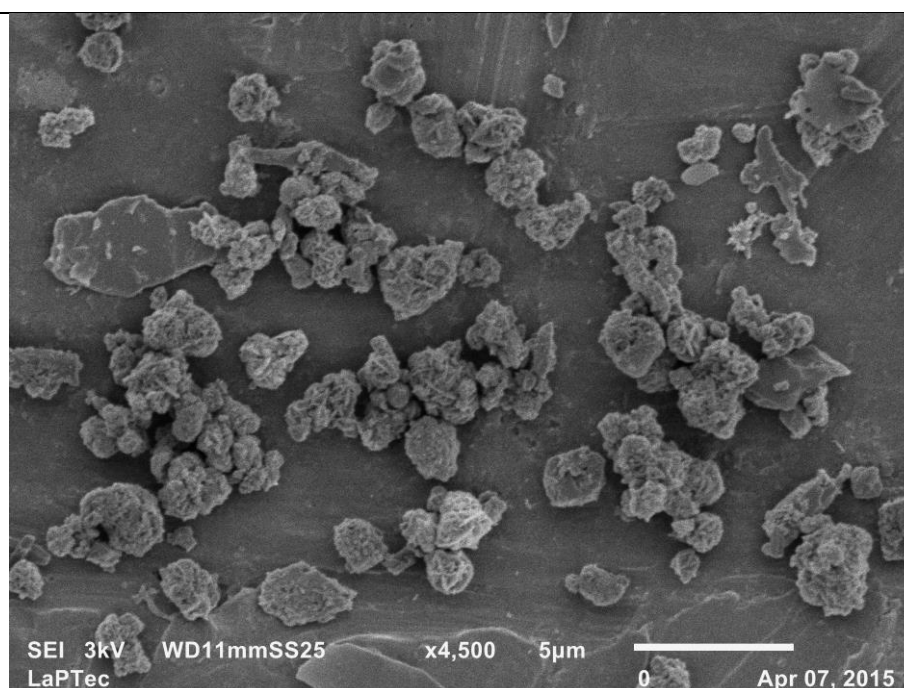
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da lama vermelha

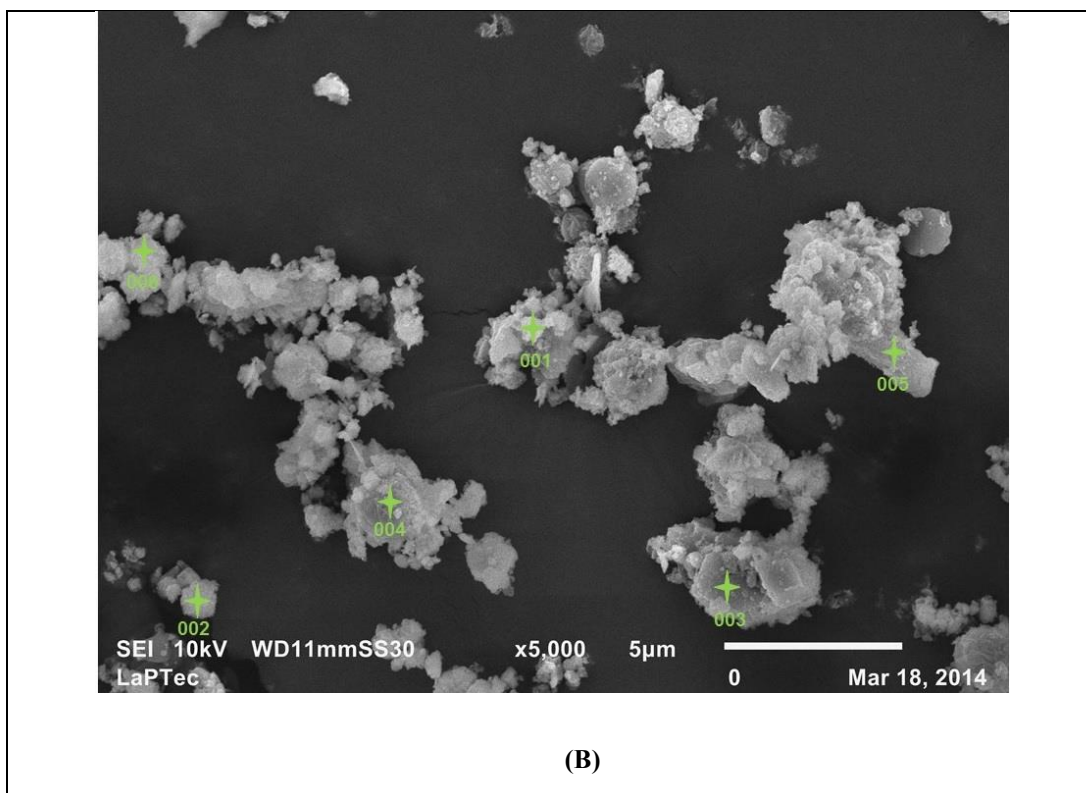
5.1.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Dispersão de Energia*

A análise morfológica por MEV (Figura 19(A)) mostra a variedade granular e heterogeneidade da lama vermelha, contendo partículas desde 5 μm até partículas de frações de micrometros.

Figura 19: (A) Micrografia do pó de lama vermelha e (B) pontos de análise de EDS.



(A)



Fonte: O autor (2015).

Os resultados da análise de seis pontos por EDS (Figura 19 (B)) são apresentados na Tabela 12, que apresenta as porcentagens dos elementos encontrados para cada ponto. Esse resultado mostrou que as partículas menores são constituídas por ferro e as partículas maiores são atribuídas a silício e alumínio. Também foi observada a presença de titânio, cálcio, enxofre, que pode ser um subproduto do composto orgânico ou de compostos mais complexos (conforme Quadro 1), fósforo, que corresponde a impureza presente na bauxita, e sódio, que sódio provém do processo Bayer.

Tabela 12: Porcentagem dos elementos encontrados, por pontos, pelo EDS.

Ponto	Elemento (% em massa)									
	C	O	Na	Al	Si	Ca	Ti	Fe	S	P
1	3,19	36,50	1,87	14,67	7,97	2,51	3,3	30	-	-
2	6,73	44,79	7,68	16,23	13,29	0,87	-	9,77	0,54	-
3	3,01	47,19	2,04	43,36	3,85	-	0,55	-	-	-
4	7,51	37,69	4,20	11,18	7,71	7,20	1,01	20,1	0,57	2,22
5	23,55	34,92	1,23	20,82	1,03	-	0,67	17,78	-	-
6	3,36	40,29	3,35	11,15	3,52	0,54	1,48	36,30	-	-

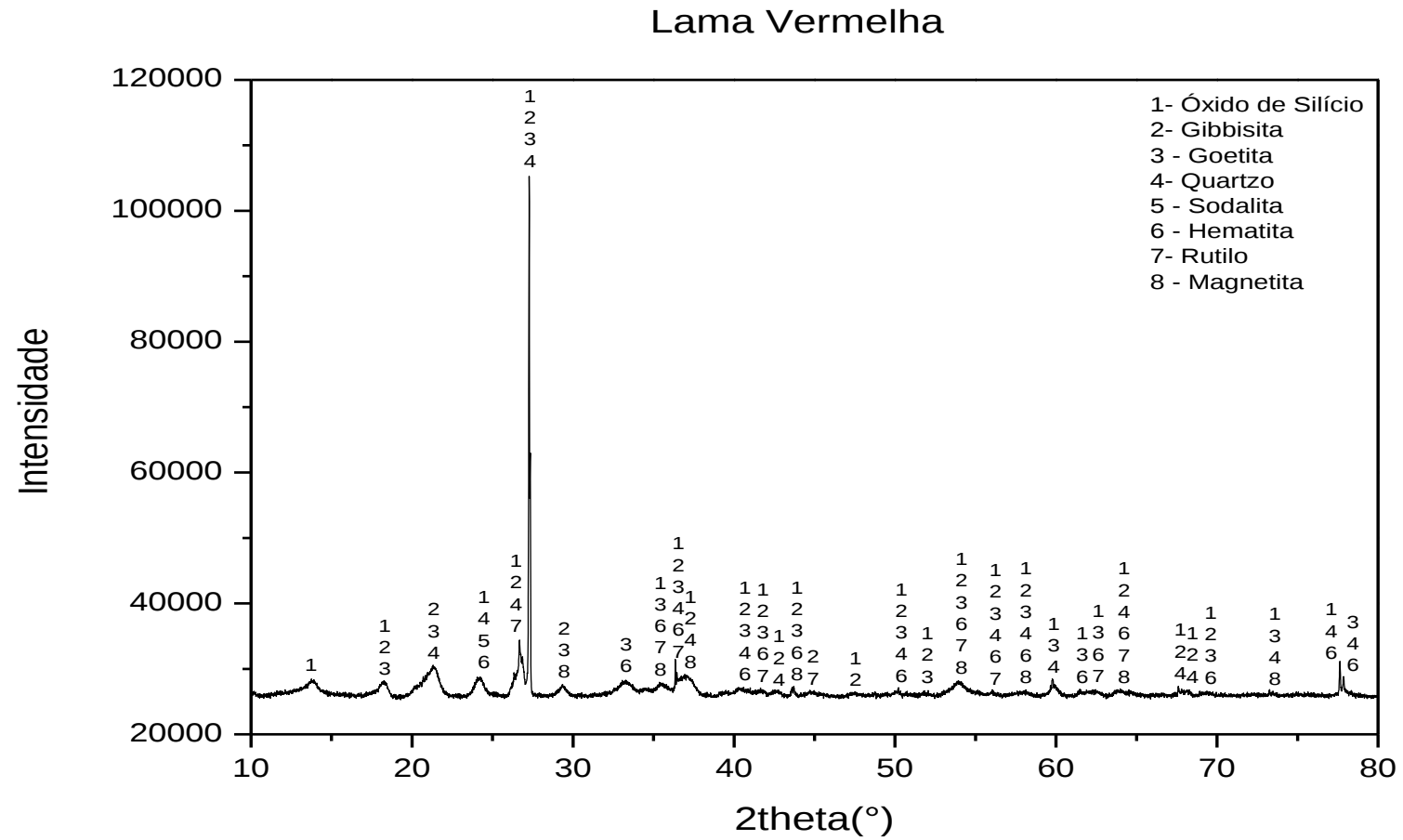
Fonte: O autor (2015).

A grande porcentagem de oxigênio mostra a presença dos óxidos característicos da lama vermelha. Já o carbono pode ser da lama vermelha, como foi reportada por alguns autores na literatura (AKINCI et al., 2008; GEYKÇI et al., 2012; SAHU et al., 2010a), podendo ser atribuída a material orgânico remanescente, ou de compostos complexos (conforme Quadro 1) e também pode ser atribuída a fita de carbono de fixação.

5.1.2 Difratometria de Raios-X

A Figura 20 mostra os resultados obtidos por DRX para a análise do pó de lama vermelha. O DRX identificou as fases de rutilo, hematita, magnetita, goetita, gibbsita, quartzo e óxido de silício. Segundo Antunes et al. (2012), os picos próximos de 18, 24 e 33° seriam de sodalita, os picos de 21 e 27° de caolinita e o pico 41° seria de calcita. Os resultados conferem com as cristalografias encontradas na literatura do Quadro 1.

Figura 20: Difratoograma do pó de lama vermelha.

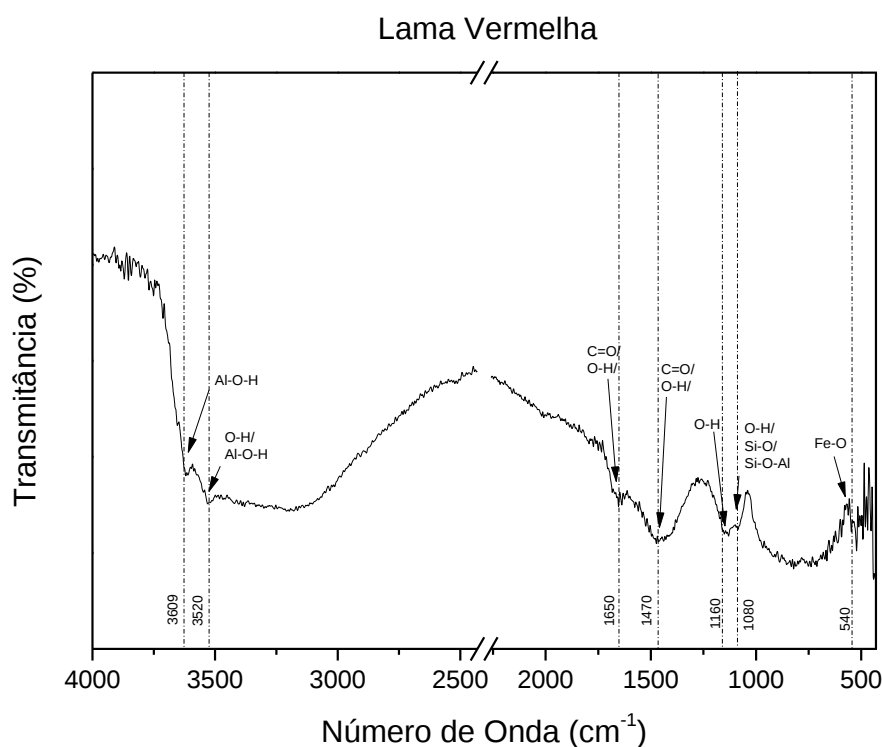


Fonte: O autor (2015).

5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho

A lama vermelha foi analisada quanto a suas ligações químicas por espectroscopia de infravermelho, e o espectro obtido é mostrado na Figura 21.

Figura 21: Espectro do infravermelho obtido para a lama vermelha no modo de transmitância.



Fonte: O autor (2015).

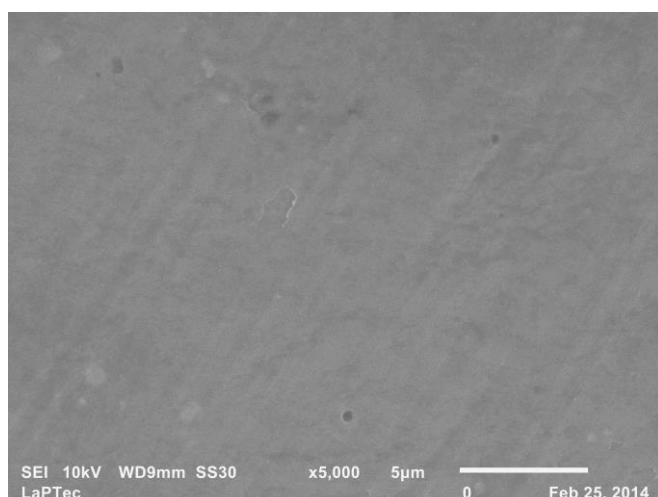
O espectro foi analisado segundo o Quadro B.1 do Apêndice B apresentado neste trabalho, e estão de acordo com os estudos sobre lama vermelha. As ligações de Al-OH em 3609 cm⁻¹ podem estar associadas à gibbissita (UNICAMP, 2015). As ligações de O-H em 3520 podem estar associadas à umidade atmosférica, já as ligações em 1130 cm⁻¹ e 1080 cm⁻¹ podem estar associados a bohemita (KLOPROGGE et al., 2002). As ligações de Si-O, em 1080 cm⁻¹ podem ser referentes ao quartzo (UNIVERSITY OF TARTU, 2015). As ligações de Fe-O podem ser atribuídas a hematita (ANDRADE et al., 2009).

5.2 Caracterização do substrato de alumínio

5.2.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Dispersão de Energia*

A Figura 22 mostra a superfície do alumínio antes do tratamento a plasma, após ser polida e limpa. A superfície é lisa, porém, pode-se notar que ainda há pequenas imperfeições e marcas do polimento.

Figura 22: Micrografia do substrato de alumínio polido e limpo.



O autor (2015).

Tabela 13: Análise elementar do substrato por EDS.

Elemento	Porcentagem em massa
Al	96,09
Mg	2,28
O	1,63

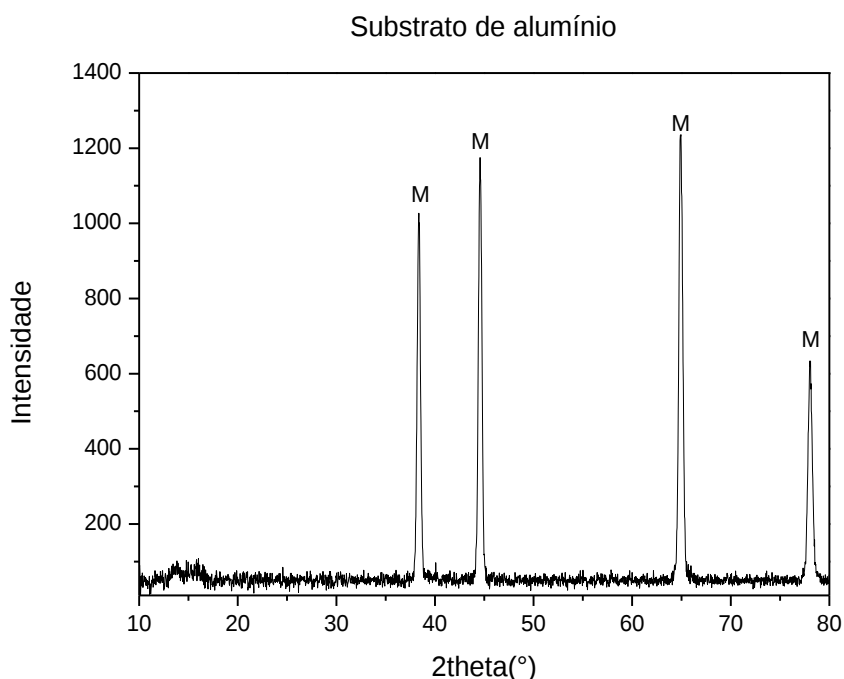
Fonte: O autor (2015).

A análise de EDS obtida por mapeamento (Tabela 13) mostra a predominância de alumínio, e a presença de oxigênio e magnésio, sendo os valores encontrados bem próximos àqueles apresentados pela ABNT, na Tabela 4. Não foram identificados os demais elementos da liga, com exceção de silício, que mostrou uma pequena porcentagem na análise feita por pontos. O oxigênio identificado por EDS vem da oxidação natural do alumínio.

5.2.2 Difratometria de Raios-X

O substrato de alumínio foi analisado quanto a sua cristalografia, através da difração de raios-X, sendo encontrado apenas o padrão de alumínio metálico nos ângulos aproximados de 38, 44, 65 e 78°, como ilustra a Figura 23.

Figura 23: Difratograma do substrato de alumínio polido e sem tratamento a plasma, onde M corresponde ao padrão de alumínio metálico.



Fonte: O autor (2015).

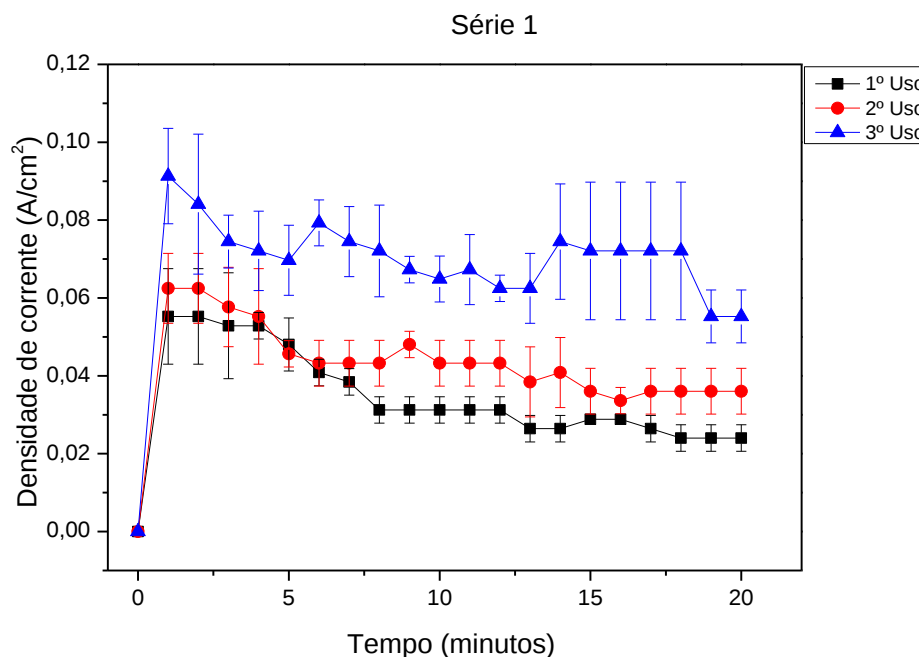
5.3 Processamento a plasma e caracterização dos revestimentos

5.3.1 O processo a plasma

As deposições foram acompanhadas quanto a sua densidade de corrente, de um em um minuto, sendo obtida a média de três deposições. Segundo Yerokhin *et al.*(1999), a densidade de corrente do processo PEO deve estar entre 0,01 e 0,3 A cm², sendo que todas as deposições estudadas estão nesse intervalo. A Figura 24 mostra a densidade de corrente da Série 1 para a deposição usando pela primeira vez solução (1º Uso), a deposição

reutilizando a solução (2º Uso) e o 3º Uso é referente à deposição ao reuso da solução pela segunda vez. As demais séries podem ser visualizadas no Apêndice C.

Figura 24: Densidade de corrente da Série 1 para as três deposições.



Fonte: O autor (2015).

Nos primeiros segundos de deposição, a corrente atingiu valores próximos a 3,0 A, caindo logo em seguida para valores próximos a 1,0 A. Segundo Yerokhin *et al.* (1999), isso acontece em processos onde a voltagem é constante para a manutenção de temperatura. A tensão real foi medida por um voltímetro Mimipo MDM-8145, obtendo-se uma voltagem de 366 V, menor que a tensão nominal de 600 V apresentada pela fonte, pois a corrente deve vencer a resistência do sistema de eletrólise.

As deposições de maior concentração e as de terceiro uso da solução foram as que apresentaram maior densidade de corrente. Observou-se que, nesses casos, os microarcos eram intensos e cobriram toda a superfície da amostra e também ocorrendo aumento do ruído. Com uma concentração maior, há maior quantidade de compostos ionizados, tendo uma maior condutividade que favorece a ocorrência dos microarcos. Como no terceiro uso da solução, ocorre evaporação de água, e reposição da solução contendo lama, a

concentração no processo aumenta, explicando a maior densidade de corrente para os terceiros usos.

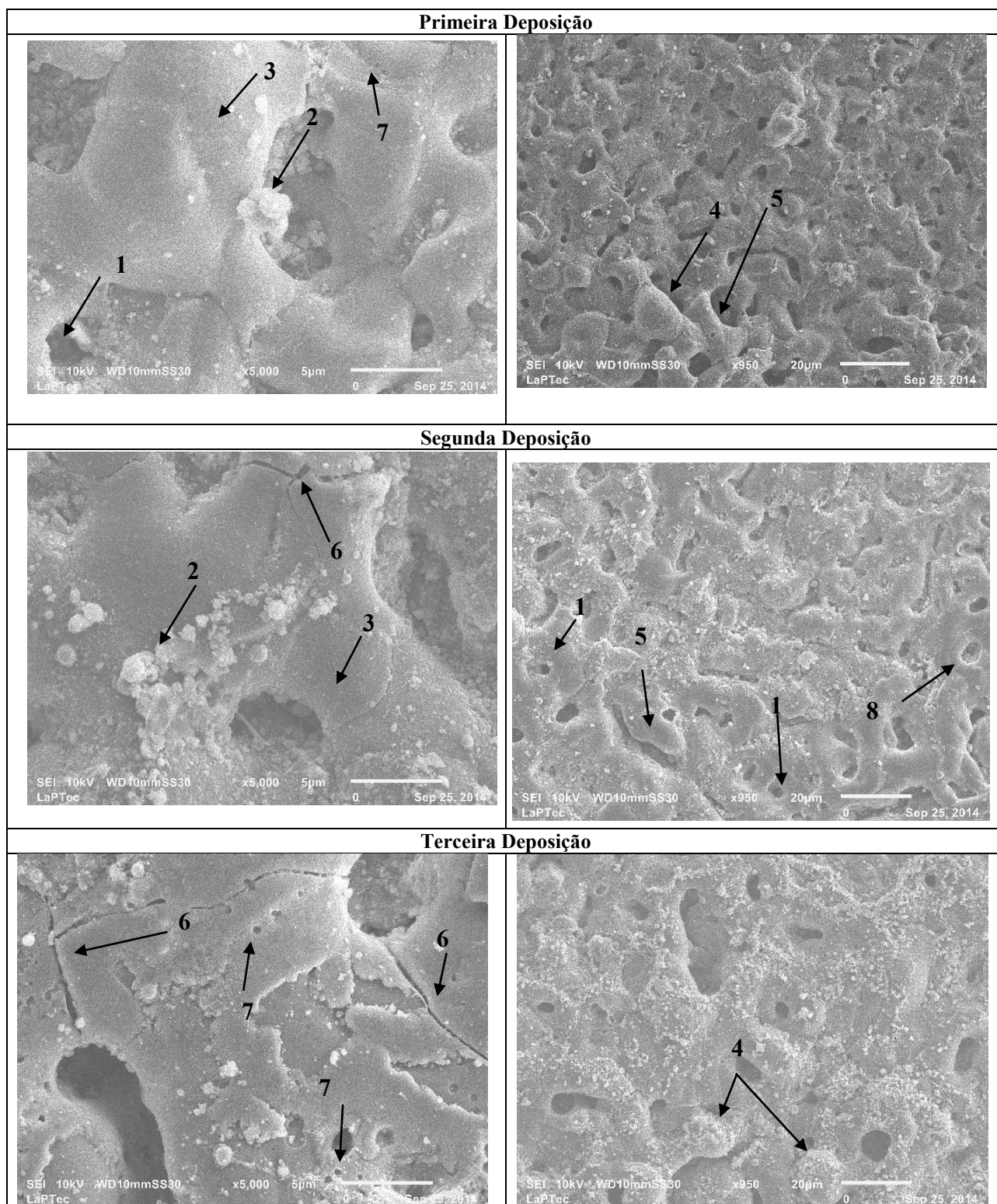
Nas deposições de menor concentração, observou-se que inicialmente, os microarcs ficam mais nas bordas e depois de alguns minutos migram para a superfície, porém com arcos pequenos. Como a concentração é menor, há menor quantidade de íons presentes, deixando a solução menos condutiva.

5.3.2 *Caracterização dos revestimentos de lama vermelha*

5.3.2.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Dispersão de Energia*

A morfologia da superfície dos revestimentos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, sendo que serão aqui apresentadas as micrografias da série 1 nos aumentos de 950 e 500 vezes. As micrografias das outras séries podem ser verificadas no Apêndice D. A Figura 25 mostra as micrografias da série 1, para os três usos da solução, com as estruturas encontradas no revestimento. Todos os revestimentos foram analisados utilizando a nomenclatura da Figura 25, e as principais características encontradas para cada série estão apresentadas no Quadro 2.

Figura 25: Micrografias dos revestimentos da Série 1 com aumentos de 5000 e 950 vezes. O número 1 indica um poro; 2 indica parte granular; 3, parte lisa; 4 indica um esferoide; 5, estrutura de coalescência, 6, rachadura; 7, microporos e 8, panqueca.



Fonte: O autor (2015).

Quadro 2: Principais características encontradas a parte da análise de MEV e EDS das séries.

Série	Uso da solução	Características
1	1°	- Estruturas que lembram felpas (Figura 26); poros; esferoides; coalescência; grânulos; microporos; panquecas; rachaduras. - Poros com diâmetro $< 5 \mu\text{m}$. - Parte granular composto por Mg, Na, Si, Ca, Fe, Ti e K. - Poros com grânulos. - Parte lisa: O, Al, Mg, Si e Na.
1	2°	-Estruturas de poros; grânulos; rachaduras; microporos; coalescência; esferoides, panquecas. - Poros com diâmetro $\leq 5 \mu\text{m}$. -Parte granular: Mg, Na, Si, Ca, Fe, Ti e K. - Poros com grânulos. - Parte lisa: O, Al e Mg.
1	3°	- Estruturas: poros; microporos, rachaduras, esferoides, coalescência, grânulos e estruturas estriadas (Figura 27). - Estrutura estriada: Al, Si, Fe e O. - Poros com diâmetro $\leq 5\mu\text{m}$. - Parte granular: Mg, Na, Si, Ca, Fe, Ti, K e P. - Poros com grânulos. - Parte lisa: O, Al, Mg, Si, Ca, Fe e P.
2	1°	- Estruturas: felpas, poros, rachaduras, grânulos, esferoides, coalescência, microporos. - Poros com diâmetro $\leq 6 \mu\text{m}$. - Parte granular: O, Al, Mg, Na, Si, Ca, Fe, Ti e K. - Poros com grânulos. - Parte lisa: O, Al e Mg.
2	2°	- Estruturas: poros; rachaduras; microporos; grânulos; coalescência; esferoides; panquecas. -Poros com diâmetro próximos a $2 \mu\text{m}$. - Parte granular: O, Al, Mg, Na, Si, Ca, Fe, Ti e K. - Poros com grânulos.

		- Parte lisa: O, Al, Mg, com alguns pontos de Si, Fe e Na.
2	3°	- Estruturas: poros; microporos; rachaduras; grânulos; esferoides, panquecas. - Poros com diâmetro $\leq 5 \mu\text{m}$. - Parte granular: O, Al, Mg, Na, Si, Ca, Fe, Ti, K e P. - Poros com grânulos. - Parte lisa: O, Al, Mg, Si, Ca, Ti e Fe.
3	1°	- Estruturas: poros; rachaduras; microporos; grânulos; coalescência; esferoides; felpas. - Poros com diâmetro $< 5 \mu\text{m}$, sendo a maioria menor que $2 \mu\text{m}$. - Parte granular: O, Al, Mg, Na, Si, Ca, Fe e K. - Poros compostos basicamente por Al e pequena quantidade de O. - Parte lisa: O, Al e Mg.
3	2°	- Estruturas: poros; rachaduras; microporos; grânulos; coalescência; panquecas; esferoides. - Poros com diâmetro $< 5 \mu\text{m}$. - Parte granular: O, Al, Mg, Si, Ca e Fe. - Poros compostos por Al. - Parte lisa: O, Al, Mg, Si.
3	3°	- Estruturas: poros; rachaduras; microporos; grânulos; coalescência; esferoides; panquecas. - Poros com diâmetro $< 6 \mu\text{m}$. - Parte granular: O, Al, Mg, Si, Ca, Ti. - Poros com grânulos. - Parte lisa: O, Al, Mg e Si em um ponto.
4	1°	- Estruturas: poros; rachaduras; grânulos; microporos; esferoides; panquecas; coalescência. - Parte granular: O, Al, Mg, Na, Si, Ca, Fe, Ti e K. - Poros com diâmetro $\leq 6 \mu\text{m}$. - Parte lisa: O, Al e Mg. - Poros: maior parte de Al, porém O e Mg apareçam. Em alguns poros aparecem grânulos.

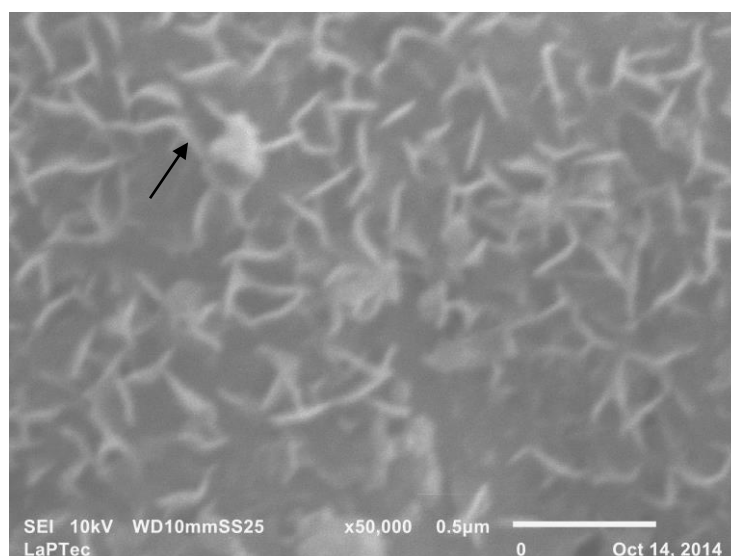
4	2°	- Estruturas: poros; coalescência, grânulos, esferoides; microporos; rachaduras. - Parte granular: O, Al, Mg, Na, Si, Ca e Fe. - Poros: maioria com diâmetro $\leq 5 \mu\text{m}$, porém alguns poros com $10 \mu\text{m}$. - Parte lisa: O, Al, Mg e Si. - Poros com grânulos.
4	3°	- Estruturas: poros; microporos; grânulos; rachaduras; esferoides; coalescência. - Parte granular: O, Al, Mg, Na, Si, Ca, Fe, Ti, K e P. - Poros com diâmetro $\leq 15 \mu\text{m}$. - Parte lisa: grande porcentagem de Al e menor de O e Mg. - Poros com grânulos.
5	1°	- Estruturas: felpas; poros; rachaduras; microporos; panquecas; grânulos; coalescência. - Parte granular: O, Al, Mg e Si. - Poros com diâmetro $\leq 2 \mu\text{m}$. - Parte lisa: O, Al e Mg. - Poros com grânulos.
5	2°	- Estruturas: poros; microporos; coalescência; rachaduras; grânulos. - Parte granular: O, Al, Mg, Si, Ca, Fe, Ti e K. - Poros com diâmetro $< 2 \mu\text{m}$ - Parte lisa: O, Al e Mg. - Superfície praticamente coberta por grãos. - Poros com grânulos.
5	3°	- Estruturas: poros; microporos; grânulos; rachaduras; panqueca; coalescência. - Parte granular: Na, Si, e Fe. - Poros com diâmetro $\leq 2 \mu\text{m}$. - Parte lisa: O, Al e Mg. - Poros com grânulos.
6	1°	- Estruturas: felpas; microporos; grânulos; panquecas; rachaduras; coalescência; esferoides.

		- Parte granular: O, Al, Mg, Na, Si, Ca, Fe e Ti. - Poros com diâmetro $\leq 2 \mu\text{m}$. - Parte lisa: O, Al, Mg e Si em um ponto. - Poucos poros; maior parte da superfície é granular. - Poros com grânulos.
6	2°	- Estruturas: microporos; poros; rachaduras; panquecas; grânulos. - Partes granulares: O, Al, Mg, Na, Si, Ca, Fe e K. - Poros com diâmetro $\leq 6,5 \mu\text{m}$ - Parte lisa: O, Al e Mg. - Poros com grânulos.
6	3°	- Estruturas: poros; microporos; grânulos; rachaduras, coalescência, esferoides, panqueca. - Parte granular: O, Al, Mg, Na, Si, Fe e K. - Poros com diâmetro $\leq 5 \mu\text{m}$. - Parte lisa: O, Al, Mg e Si. - Poros com grânulos.
7	1°	- Estruturas: felpas; poros; microporos; rachaduras; esferoides. - Parte granular: O, Al, Mg, Si, Ca e Fe. - Poros com diâmetro $\leq 2,5 \mu\text{m}$. - Parte lisa: O, Al, Mg, Si e Ca. - Poros com grânulos.
7	2°	- Estruturas: poros; microporos; grânulos; coalescência; panqueca; rachaduras. - Parte granular: Na, Si, Ca, Fe, Ti, K e P. - Poros com diâmetro $\leq 3,5 \mu\text{m}$. - Parte lisa: O, Al e Mg. - Poros com grânulos.
7	3°	- Estruturas: poros; microporos; rachaduras; grânulos; coalescência; panquecas; esferoides. - Parte granular: Si, Ca, Fe e K. - Poros com diâmetro $\leq 8 \mu\text{m}$, porém a maioria é $\leq 3 \mu\text{m}$. - Parte lisa: O, Al, Mg. - Poros com grânulos.

8	1°	- Estruturas: poros; microporos; grânulos; rachaduras; esferóides; panquecas; coalescência; estruturas estriadas (Figura 27). - Estruturas estriadas: O, Al, Mg, Si e Fe. - Parte granular: O, Al, Mg, Na, Si, Ca, Fe e K. - Poros com diâmetro $\leq 5 \mu\text{m}$. - Parte lisa: O, Al e Mg. - Poros com grânulos.
8	2°	- Estruturas: Poros; microporos; grânulos; rachaduras; esferóides; coalescência. - Parte granular: O, Al, Mg, Na, Si, Ca, Fe, Ti e K. - Poros com diâmetros $\leq 5 \mu\text{m}$. - Parte lisa: O, Al, Mg, Si, Ca e Fe. - Poros com grânulos.
8	3°	- Estruturas: Poros, microporos, grânulos, grânulos, coalescência; esferóides, - Parte granular: O; Al; Mg; Na, Si; Ca, Fe, Ti e K. - Poros com diâmetros $\leq 5 \mu\text{m}$, e alguns poros com $20 \mu\text{m}$. - Parte lisa: O, Al, Mg, Fe e Si. - Poros com grânulos.

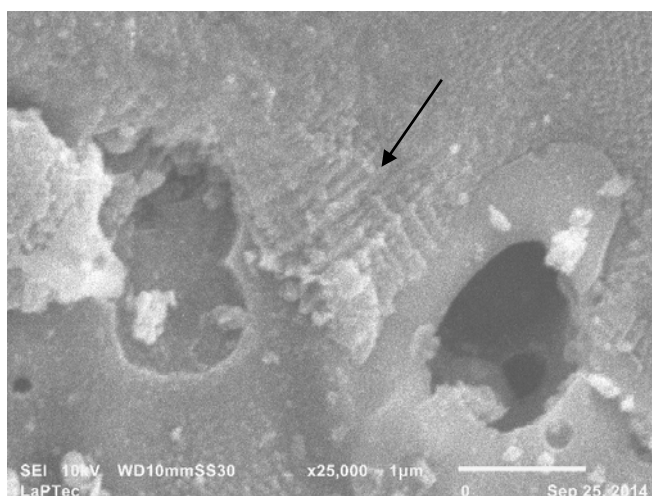
Fonte: O autor (2015).

Figura 26: Estruturas de “felpas” encontradas em algumas deposições.



Fonte: O autor (2015).

Figura 27: Estruturas estriadas encontradas na terceira deposição da Série 1 e na primeira deposição da Série 8, como mostra a indicação na micrografia.



Fonte: O autor (2015).

Para todas deposições foram verificadas a presença de rachaduras, poros, microporos, coalescência e partes granulares nos revestimentos. A coalescência é um fenômeno da alumina que só ocorre a altas temperaturas (SANTOS et al., 2000), como o PEO pode chegar a temperaturas muito elevadas, tais estruturas podem ocorrer. Estas estruturas encontradas são bastante parecidas aquelas encontradas por Souza et al. (2014).

As rachaduras são atribuídas ao estresse térmico do rápido resfriamento do metal (LIU et al., 2014; YEROKHIN et al., 1999). Esferoides, microporos (GUPTA et al., 2007) e poros são típicos de PEO (RYU et al., 2013). Segundo Gupta et al. (2007), os esferoides são provenientes do derretimento e rápido resfriamento do metal. Os poros são provenientes de descargas elétricas (HUSSEIN et al., 2010). Estruturas denominadas de panquecas foram encontradas por Hussein et al. (2013), e são provenientes do derretimento e rápido resfriamento do alumínio.

As estruturas de “felpas”, como mostra a Figura 26, podem ser atribuídas às estruturas de alumina (PAKHOMOV et al., 2011), a análise de EDS mostra os elementos Al e O para essa área. Estruturas próximas às descargas, como as da Figura 27, podem ter se formado devido a alta temperatura podendo sofrer mudanças estruturais termoquímicas.

Em várias deposições, foram observados poros com partículas encrustadas dentro dos poros, segundo Sarbishei et al. (2014), essas partículas dentro dos canais de descarga, provam a teoria do efeito catafórico com a ignição por faíscas.

A análise morfológica da série 1, para as três deposições, mostrou que há consolidação da coalescência, com aumento de partes granulares para o segundo e terceiro uso da solução, podendo ser explicado pela evaporação da água e consequente concentração da solução, fazendo que, com o derretimento, o metal tivesse maior contato com essas partículas. Na série 2, o revestimento obtido com o primeiro uso da solução é o mais poroso dos três, para os dois reusos, observou-se que a coalescência e as partículas recobriram o revestimento, deixando os poros menos visíveis.

Nas séries 3 e 4 houve aumento sucessivo de coalescência e diâmetro dos poros com o reuso da solução, na série 4 também houve aumento das partes granulares do primeiro uso para o segundo. A explicação para esse aumento, pode ser do aumento da concentração da solução, fazendo que a possibilidade de incorporação aumentasse, e com isso, a espessura do revestimento aumentasse, concentrando a energia das descargas, aumentando os poros e consequentemente a temperatura. Sarbishei et al. (2014) presenciou o mesmo fato para experimentos com tempo maior.

O revestimento obtido a partir do terceiro uso da solução da série 5, é o mais poroso dos três, que também apresentou maior coalescência que o primeiro, já que este apresentou início de coalescência, o segundo apresentou mais partes granulares, possivelmente recobrando poros e coalescência tal qual para a série 2. Na série 6, para os três revestimentos, houve maior quantidade de partes granulares, sendo o segundo, mais poroso que os demais.

A série 7 também apresentou aumento de partes granulares. Na série 8, o primeiro revestimento obtido é o mais poroso apesar de ocorrer aumento do diâmetro dos poros com os usos.

Para a combinação 1 g/L e 200 Hz, o aumento do tempo levou a uma maior coalescência e maior porosidade. A baixa concentração pode ter levado a uma formação mais lenta do revestimento, e aparecimento de microporos, que podem ter sido cobertos pelas partes granulares. Para a combinação de 1 g/L e 300 Hz, a de menor tempo apresentou maior porosidade para a primeira e terceira, sendo a primeira com maior parte granular.

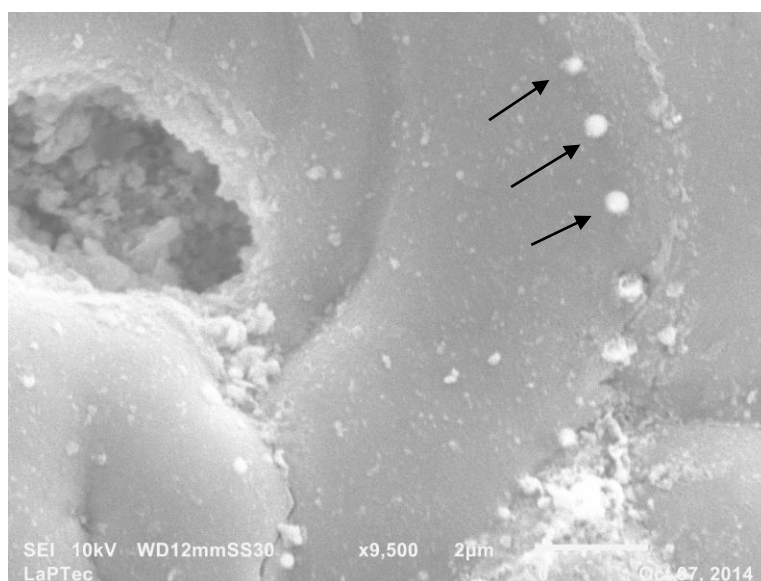
Nas combinações, 5 g/L e 200 Hz, e 5 g/L e 300 Hz, as amostras mais porosas foram conseguidas com a de menor tempo, entretando, a de maior tempo teve poros com maior diâmetro, para esses casos, o maior tempo pode ter possibilitado o aumento da temperatura no substrato, favorecendo junção de estruturas, deixando poros com diâmetros maiores, porém em menor quantidade.

Para a combinação 1 g/L e 10 minutos, a porosidade aumenta com o aumento da frequência, com diminuição da coalescência no segundo uso da solução. Para as combinações 1 g/L e 20 minutos, 5 g/L e 10 minutos e 5 g/L e 20 minutos, ocorre o oposto que na anterior, há maior porosidade nas amostras de menor frequência, porém há mais partículas encrustadas para o primeiro caso, e mais espaços vazios na de maior frequência para o terceiro caso.

Comparando-se as combinações, o aumento da concentração influenciou a morfologia dos revestimentos principalmente quanto às estruturas de coalescência. Tal motivo pode ser explicado pelo aumento da intensidade de microarcs com o aumento da concentração, que podem levar a uma maior temperatura do substrato. Segundo Yerokhin et al. (1999), a concentração determina a quantidade de vapor ao redor do anodo, determinando o bombardeamento da superfície.

Pelo Quadro 2, em todas as deposições realizadas, a parte lisa é composta por Al, O e Mg. Já os elementos Si, Fe, Ca, S, P, Ti e Na são provenientes da lama vermelha e compõem principalmente a parte granular sendo agregados durante o derretimento e resfriamento do metal, como explicado também por Sarbishei et al. (2014). A Figura 28 mostra partículas compostas principalmente por óxido de ferro encrustadas no substrato, reforçando a teoria de Sarbishei *et al.* (2014).

Figura 28: Partículas de óxido de ferro encrustadas no revestimento (indicado na micrografia pelas setas).



Fonte: O autor (2014).

A Tabela 14 mostra a composição elementar encontrada por EDS para os revestimentos através dos mapeamentos, e sua proporção para cada deposição feita, obtida a partir da média dos valores encontrados em cada região da amostra, para cada elemento.

Tabela 14: Composição elementar, em porcentagem, obtida por EDS pela análise de quatro regiões por deposição. (*) indica a presença desse elemento na análise por pontos; e os quadradinhos em cinza indicam onde houve a maior ocorrência do elemento.

Composição (%)										
Série	Uso	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
1	1°	52,5875	0,055	1,1175	43,5625	0,71	0*	0*	0*	1,97
1	2°	53,555	0,35	1,27	39,845	1,4275	0,1625	0,35	0*	3,045
1	3°	50,6225	0,3525	0,9675	38,6425	2,3725	0,13	0,5625	0,2775	6,07
2	1°	58,755	0*	1,015	39,29	0,13	0*	0*	0*	0,815
2	2°	53,55	0*	1,0225	43,0375	0,47	0*	0*	0*	1,9175
2	3°	52,4975	0,61	1,3575	37,7425	1,85	0,1225	0,2825	0,285	5,4025
3	1°	58,3	0*	1,045	39,8975	0,3	0*	0	0	0,4575
3	2°	57,6925	0	1,3825	39,06	0,855	0	0	0	1,0125
3	3°	57,165	0	1,6775	38,7975	0,91	0	0	0	1,4475
4	1°	56,9775	0,335	1,02	38,2425	0,975	0,0475	0,1325	0,0575	2,21
4	2°	57,04	0,3525	1,0975	37,27	1,145	0	0,325	0,0425	2,725
4	3°	50,6975	0,7	1,14	37,6825	2,5	0,1975	0,6475	0,33672	6,2225
5	1°	54,75	0	1,72	42,9175	0,23	0	0	0	0,3775
5	2°	55,5975	0*	1,6125	41,605	0,76	0*	0*	0*	0,4275
5	3°	58,165	0*	1,115	39,5075	0,575	0	0*	0	0,6375
6	1°	53,68	0,03	1,795	42,3275	1,28	0	0,07	0*	0,8175
6	2°	53,115	0,0525	2,17	40,9025	1,725	0*	0,4175	0,1525	1,4675
6	3°	54,1625	0*	2,2625	39,91	2,1925	0,0525	0,3375	0	1,085
7	1°	54,3125	0	1,5825	42,73	0,5375	0	0	0	0,84
7	2°	54,8975	0*	1,7825	40,97	1,26	0*	0	0*	1,0875
7	3°	54,29	0	1,435	42,46	0,9775	0*	0	0	0,8325
8	1°	52,9575	0,37	1,145	42,5525	1,015	0*	0,275	0	1,9675
8	2°	52,5875	0,435	1,4	40,9675	1,4875	0*	0,275	0,065	3,0025
8	3°	51,7875	0,85333	1,21	34,8875	3,33	0,24	0,9175	0,3	6,68

Fonte: O autor (2015).

Pela Tabela 14, pode-se observar que oxigênio tem a maior porcentagem em todas as deposições estudadas e em segundo lugar o alumínio, provenientes do processo oxidativo do substrato, respectivamente. Silício e ferro são os mais eletronegativos dos elementos e

em maior quantidade que os demais, podendo ser essa a explicação por aparecerem em todas as deposições feitas.

Fósforo foi encontrado na análise por pontos, no revestimento obtido no terceiro uso da solução da série 1, e no primeiro e segundo uso da solução da série 7. Fósforo é bastante eletronegativo, podendo ser depositado nos intervalos em que o pulso de corrente não é enviado, sendo consumido primeiro nas deposições da série 7. Já na série 1, a possibilidade é que as concentrações iniciais sejam pequenas, não ocorrendo incorporação, se não no terceiro uso, com uma concentração maior, há maior possibilidade.

No caso de Na, para as combinações de 300 Hz, 5 g/L e 200 Hz, 5 g/L, o aumento do tempo acarretou no aumento da incorporação desse elemento, o aumento da frequência influenciou negativamente para a deposição. Com um tempo maior, há maior probabilidade de que o elemento seja incorporado, já com uma frequência maior, o número de pulsos enviados aumento, diminuindo o tempo *off* em que ocorre a transferência natural de elétrons. Na é mais eletronegativo que K, sendo incorporado antes, nas primeiras deposições.

A maior deposição de K ocorreu nas terceiras deposições, sendo o elemento com menor eletronegatividade, todos os elementos seriam incorporados antes dele. No caso da série 4, a concentração era maior, podendo ser incorporado com os demais no primeiro uso da solução, sendo que no terceiro uso houve acréscimo de solução, aumentando sua concentração novamente. Para o caso da série 1, a deposição nos dois reusos, pode ser devido ao fato de maior adição de solução nesses experimentos.

Titânio geralmente aparece na terceira deposição, uma possibilidade é sua pequena quantidade, com o aumento da concentração, a probabilidade de ser incorporado aumenta. A combinação de 5 g/L, 200 Hz e 10 minutos, junta fatores de maior concentração e menores frequência e tempo, a concentração e a frequência já foram explicadas anteriormente, para este caso, talvez um tempo maior acarretaria no desprendimento das partículas de titânio, já que estas foram encontradas apenas nas partes granulares. Uma hipótese para a incorporação no revestimento do segundo uso da solução é que no primeiro uso não havia concentração suficiente para a incorporação, que foi atingido e na segunda e consumido, não aparecendo no terceiro uso.

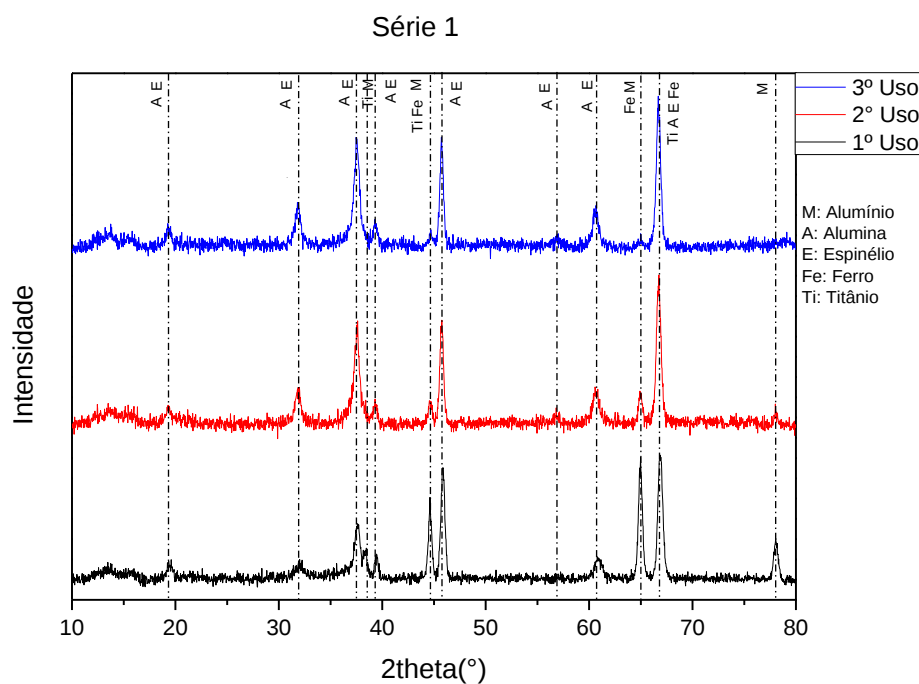
A combinação 1 g/L, 300 Hz e 20 minutos possibilitou a deposição de Ca nos três usos da solução, uma possibilidade é sua alta eletronegatividade. Para as séries 4 e 8, a hipótese segue a de Na, Ti e K.

A série 6 é bastante particular, diferindo das outras de menor concentração. Como o pulso de corrente é enviado com mais vezes, pode ter levado à polarização de partículas que com o tempo maior puderam ser depositadas.

5.3.2.2 Difratometria de Raios-X

Para todas as deposições, foram encontrados picos referentes a alumínio metálico e alumina. Os difratogramas da série 1, para os três usos da solução, são apresentados na Figura 29, sendo que os difratogramas das demais séries estão apresentados no Apêndice E, e o Quadro 3 mostra as fases encontradas para cada série e as possíveis fases de alumina.

Figura 29: Difrátograma da série 1 para os revestimentos dos três usos da solução



Fonte: O autor (2015).

Quadro 3: Fases encontradas nas séries analisadas por DRX.

Série	Fases encontradas	Aluminas mais prováveis
1	Alumínio, Alumina, Espinélio ($(\text{Mg}_{0,4}\text{Al}_{0,6})\text{Al}_{1,8}\text{O}_4$); Ferro No terceiro uso: Titânio	Alfa
2	Alumínio; Alumina; Ferro. No terceiro uso: Titânio	Theta e gama
3	Alumínio, Alumina; Ferro.	Theta e gama
4	Alumínio; Alumina; Ferro. No terceiro uso: Titânio.	Theta e gama
5	Alumínio; Alumina; Ferro.	Theta
6	Alumínio; Alumina; Ferro.	Theta e gama
7	Alumínio; Alumina; Ferro.	-
8	Alumínio; Alumina; Ferro; Espinélio; Ferro Titânio ($\text{Fe}_{9,64}\text{Ti}_{0,36}$) No terceiro uso: Titânio	Alfa

Fonte: O autor (2015).

Como mostra o Quadro 3, todas deposições apresentam as fases de alumina, alumínio e ferro. Quase todos os terceiros usos mostram titânio. Na série 1 e na série 8, foi encontrado ainda o padrão de espinélio. A série 8 apresenta também o composto metaestável $\text{Fe}_{9,64}\text{Ti}_{0,36}$. Segundo Dehnavi et al. (2014) e Santos et al. (2000), os picos em 19, 31, 37, 39, 60 e 66° podem ser atribuídos à alumina theta; os picos em 31, 37, 39 e 57° podem ser atribuídos à alumina kappa; os picos em 37, 60 e 66° à alumina eta; 37, 45, 60 e 66 à alumina gama; e os picos em 31, 37, 57, 60 e 66° à alumina alfa. Segundo Santos et al. (2000), os picos de maior intensidade para a alumina alfa são os de 57, 67 e 41°, sendo que estes picos apareceram para as deposições das séries 1 e 8.

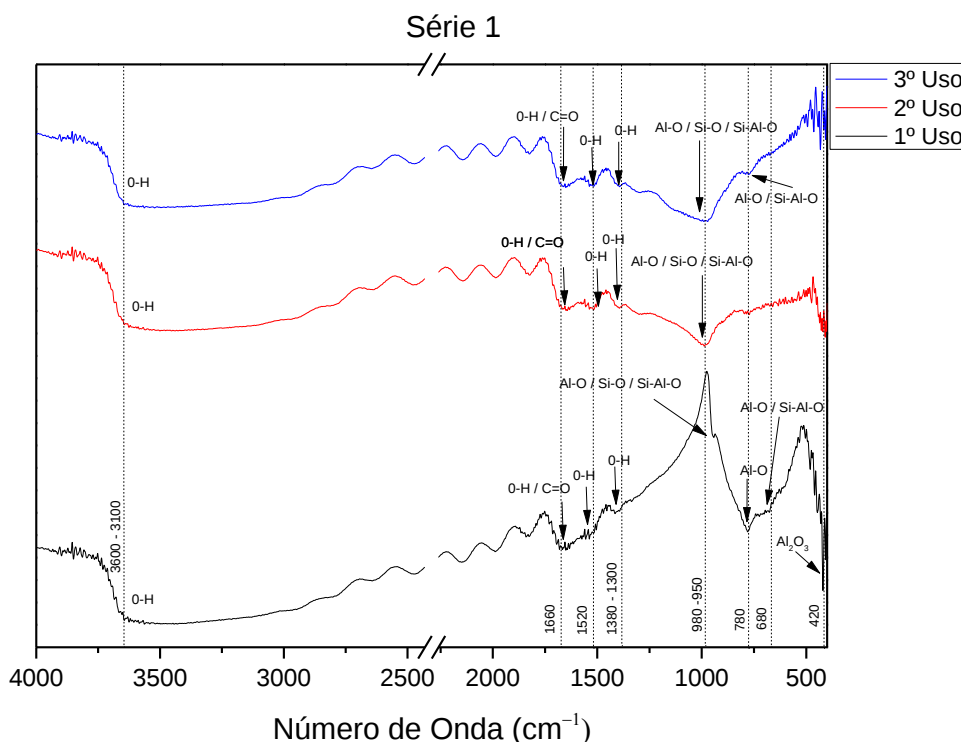
A alumina alfa é a mais resistente das aluminas e precisa de maior temperatura para sua formação. Segundo Hussein et al. (2010), a temperatura atingida no processo de plasma eletrolítico é suficiente para a formação da estrutura, além de que o PEO é bastante utilizado para a obtenção desse tipo de revestimento (DEHNAVI et al., 2014). É muito provável que as demais deposições não tenham atingido a temperatura necessária para a formação de alumina alfa, apresentando aluminas de transição.

O espinélio foi encontrado para as combinações de 5 g/L, 20 minutos, independente da frequência. Segundo Li et al. (2000), a temperatura de fusão do espinélio é 2135°C, sendo que tal temperatura pode ter sido atingida nessas duas combinações. Observou-se grandes descargas elétricas nessas deposições, que implicam em uma maior temperatura no local de descarga e nas regiões próximas. Li et al. (2000) afirma também que o espinélio apresenta ainda alta resistência à corrosão e ao desgaste mecânico.

5.3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de FTIR obtidos dos revestimentos foram analisados de acordo com o Quadro B.1 do Apêndice B. Aqui será apresentado apenas o espectro da série 1 (Figura 30), os demais, por serem semelhantes, podem ser visualizados no Apêndice F.

Figura 30: Gráfico dos espectros obtidos por FTIR para as três deposições da série 1.



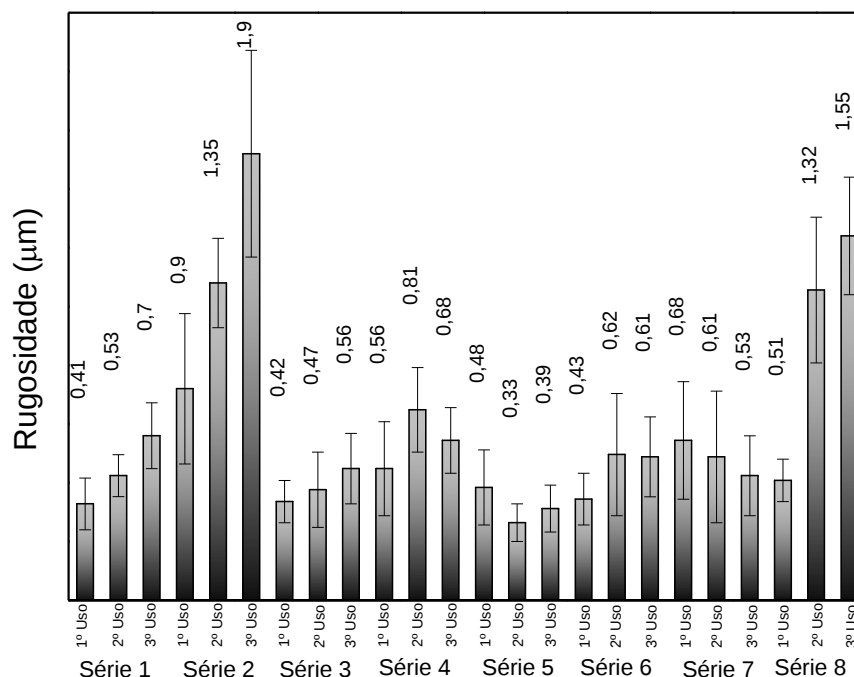
Fonte: O autor (2015).

Todas as deposições apresentaram as bandas de O-H, Al-O, C=O, Si-Al-O e Si-O. A série 5 apresentou ainda a banda de Fe-O ($\sim 460\text{ cm}^{-1}$), que também coincide com a banda referente a Al_2O_3 . Apesar de nenhuma estrutura composta por Si-Al-O e Si-O não aparecer no DRX, estas podem ter ocorrido, mas não em sua forma cristalina.

As ligações de C=O podem ser atribuídas a CO_2 do ambiente. As bandas entre 1640 e 1620 cm^{-1} podem ser atribuídas à vapor de água proveniente da umidade do ar. A banda da região de 3600 cm^{-1} é atribuída à hidroxila ligada ao alumínio. Picos da região de 680 cm^{-1} são associados a AlO_6 , enquanto que os próximos a 780 cm^{-1} são associados a AlO_4 , confirmando a presença de alumina nos revestimentos.

5.3.2.4 Rugosidade dos revestimentos

A rugosidade dos revestimentos foi calculada a partir da média dos valores de R_a (que é a média aritmética dos desvios de medição em relação uma linha base, ver Apêndice B) encontrados pelo perfilômetro, e seus valores são mostrados na Figura 31. Uma amostra de alumínio sem tratamento a plasma e polida foi analisada, obtendo-se um valor médio de $0,25 (\pm 0,13)\text{ }\mu\text{m}$. Para todas as deposições ocorreu aumento da rugosidade em comparação com o alumínio.

Figura 31: Rugosidade obtida para os revestimentos de lama vermelha.

Fonte: O autor (2015).

Pelo gráfico da Figura 31, os aumentos sucessivos de rugosidade dentro de uma série, foram apenas para as séries 1, 2, 3 e 8, sendo que três delas apresentam maior concentração. Para a série 4, na segunda deposição, a coalescência é um pouco maior que para as demais. Para a série 5, na segunda deposição é mais uniforme, por conter maior parte granular que as demais. Na série 7, ocorreu maior deposição de partículas nos dois primeiros revestimentos primeiras e como houve pouca evaporação, poucas partículas foram acrescentadas novamente à solução.

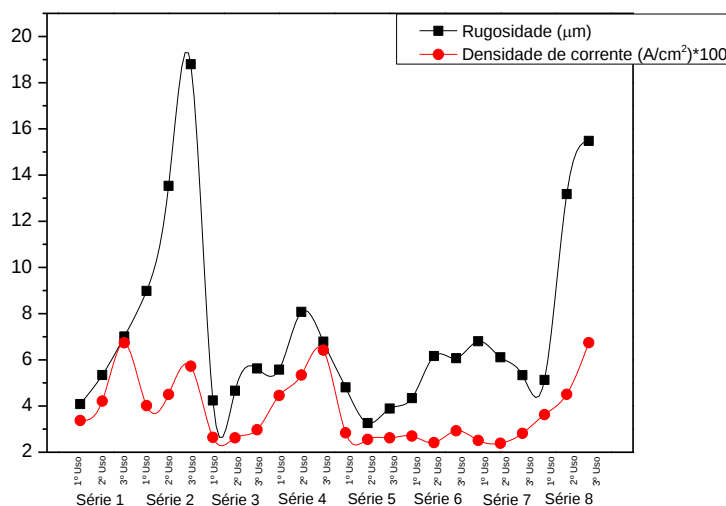
Com exceção da combinação de 300 Hz e 20 minutos (séries 1 e 6), o aumento da concentração, diminuiu a rugosidade para os dois primeiros usos. Para a combinação de 1 g/L e 10 minutos (séries 5 e 7), os dois primeiros usos também não tiveram aumento de rugosidade.

Já o tempo causou aumento de rugosidade nos revestimentos de terceiro uso da solução, e diminuição nos primeiros usos da solução. Para os primeiros usos, a quantidade de microarcos era pequena para as duas condições, o aumento do tempo pode ter levado ao

desprendimento de partículas ao invés da sinterização. Ainda, houve diminuição da rugosidade no segundo uso apenas para a combinação 1 g/L e 200 Hz (séries 3 e 7). Com exceção da combinação 5 g/L e 300 Hz (série 1 e 2), em que ocorreu aumento da rugosidade em todos os revestimentos. Rozic et al. (2013) também não obteve aumento linear com o aumento do tempo de deposição.

Os aumentos da concentração e da frequência foram os que mais influenciaram no aumento da rugosidade. Segundo Gordienko (2001 apud Matykina et al., 2007), os componentes do eletrólito podem influenciar a morfologia dos revestimentos, como a rugosidade e densidade de poros. Antonio (2011) afirma ainda que o aumento dos microarcos gera aumento da temperatura no local de descarga, podendo aumentar a rugosidade. Wang et al. (2009) observou que com o aumento da frequência a rugosidade diminuía, porém, o experimento foi feito na parte catódica. Srinivasan et al. (2009) verificou que aumentando a densidade de corrente, ocorria aumento na rugosidade. Isso foi verificado aqui para as séries 1, 2 e 8, como mostra a Figura 32.

Figura 32: Comparação entre a rugosidade e a densidade de corrente das séries.

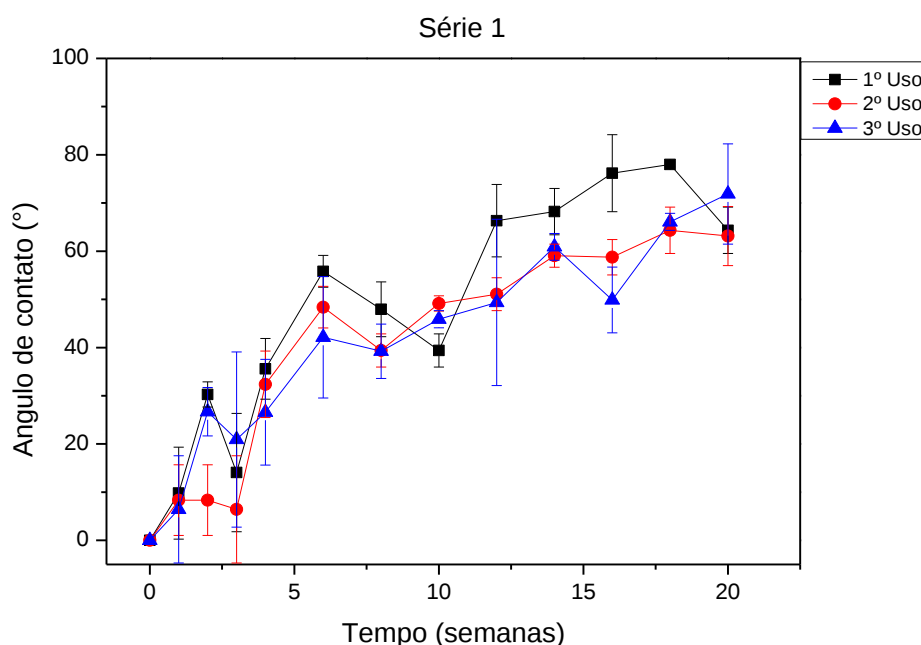


Fonte: O autor (2015).

5.3.2.5 Molhabilidade e energia de superfície

Os revestimentos obtidos por PEO foram analisados quanto sua molhabilidade através da análise do ângulo de contato da água. O substrato de alumínio polido e limpo foi analisado também, obtendo-se um ângulo de contato de $(64,1 \pm 7,7)^\circ$, sendo hidrofílico e uma energia de superfície de $(51,1 \pm 1,7)$ Dyn/cm (componente polar: $9,8^\circ$ e $41,3^\circ$ a componente dispersiva). A Figura 33 mostra os ângulos calculados para os três usos da solução acompanhados durante 20 semanas. As demais séries podem ser verificadas no Apêndice G.

Figura 33: Ângulo de contato dos revestimentos da série 1, obtidos com os três usos da solução, medido durante 20 semanas.

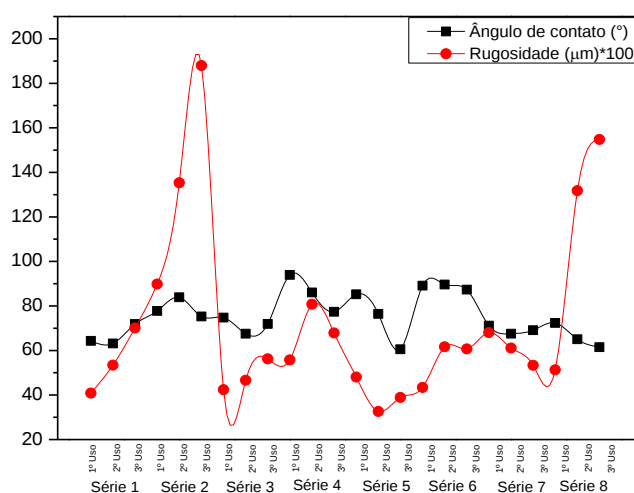


Fonte: O autor (2015).

Com exceção do revestimento obtido pelo primeiro uso da solução da série 4 que teve ângulo médio maior que 90° , todos os outros revestimentos ficaram abaixo desse ângulo ao final de 20 semanas de acompanhamento, sendo, portanto hidrofílicos. Todas as deposições tiveram ângulo inicial de zero que aumentou com o envelhecimento da amostra, tal fato pode ser devido a grande quantidade de água retida nos poros, apesar da secagem das amostras, prevalecendo a atração eletrostática entre a água e os grupos O-H, encontrados por FTIR. Isso também pode explicar o aumento do ângulo de contato das amostras, ocorrendo diminuição dos grupos O-H, com a evaporação, e consequente mudança

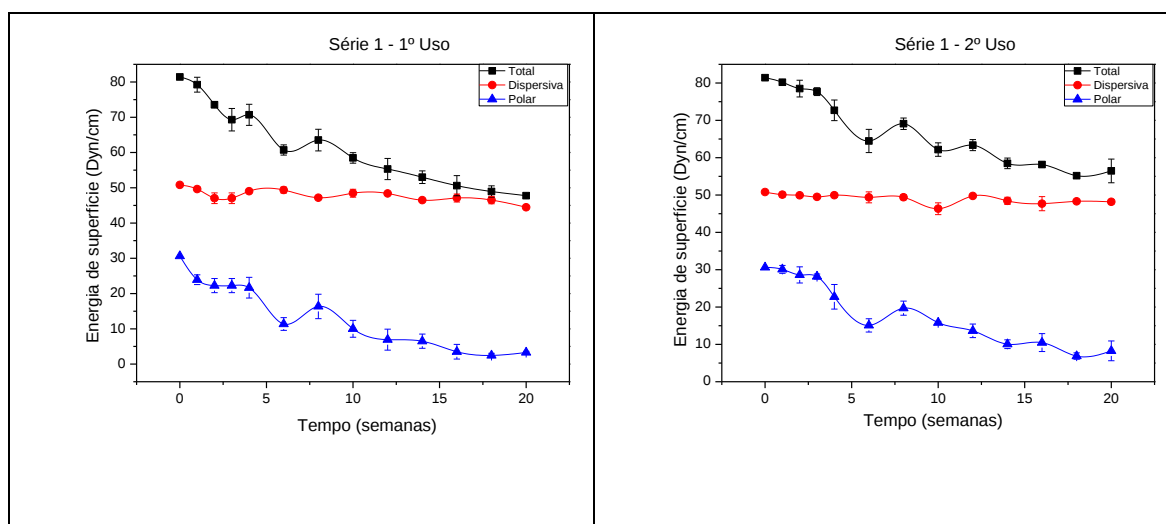
do ângulo, podendo ser verificado ainda na diminuição da energia polar (Figura 35) ao longo do tempo. Ao final de 20 semanas, foi constatado que os revestimentos ficam entre o ângulo de contato do alumínio e o ângulo de contato da alumina, de 80° em uma superfície lisa (BUIJNSTERS et al., 2011). Porém, os outros elementos presentes e a porosidade podem interferir para a molhabilidade estar entre os dois valores. A rugosidade não apresentou ser a causa da modificação dos valores de molhabilidade, como mostra a Figura 34, mas sim a composição química da amostra.

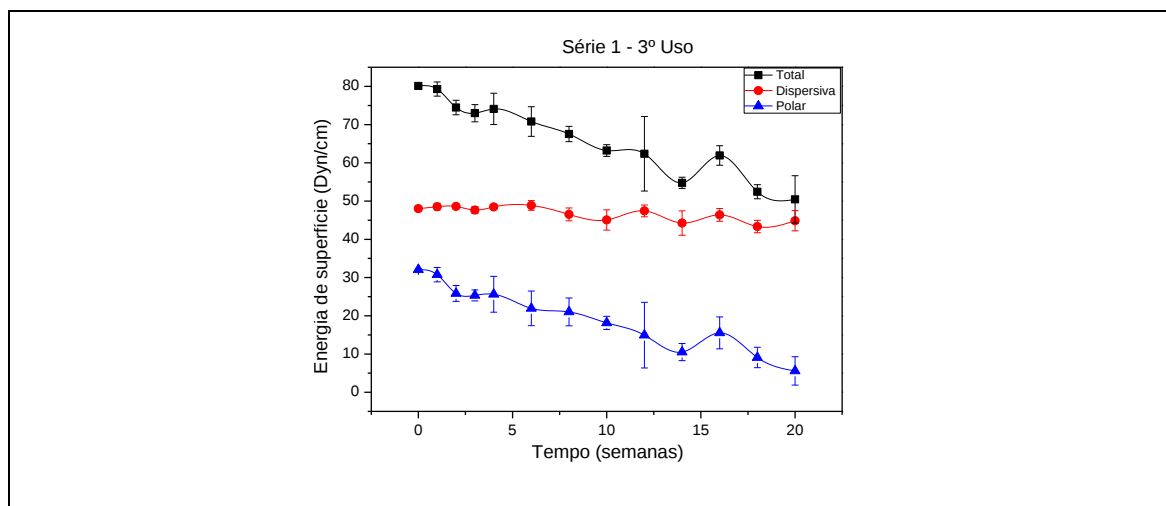
Figura 34: Comparação entre a ângulo de contato e rugosidade das séries.



Fonte: O autor (2015).

Figura 35: Energia de superfície total, dispersiva e polar para os três usos da solução da série 1.



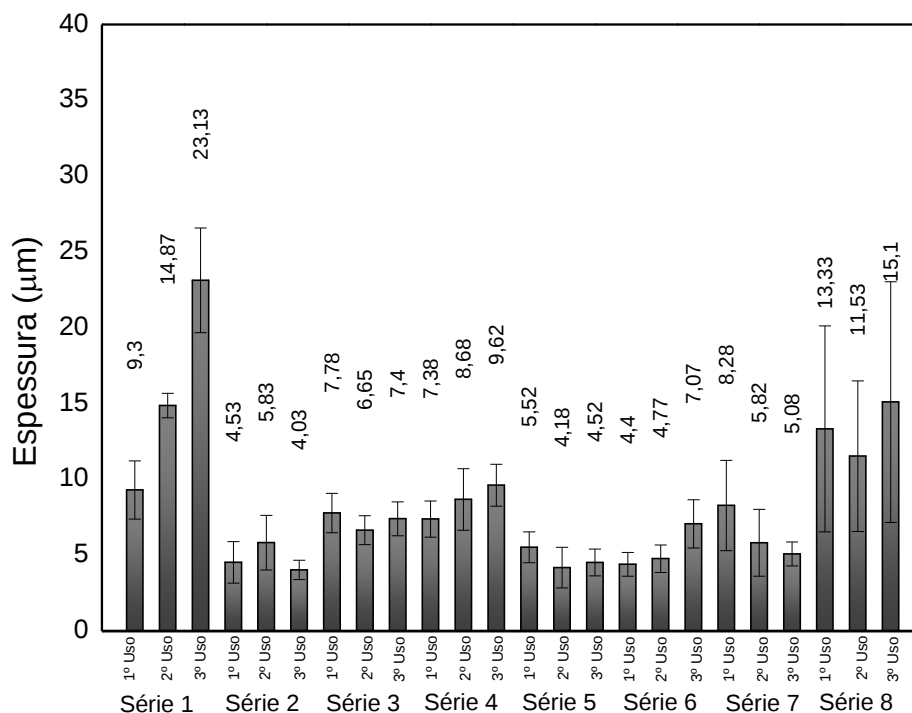


Fonte: O autor (2015).

Pela Figura 35, e pela análise das demais energias de superfícies, pode-se observar que a energia dispersiva é praticamente constante para os revestimentos, sendo que a diminuição da energia de superfície vem da diminuição da energia polar.

5.3.2.6 Espessura dos revestimentos

Os revestimentos de lama vermelha foram caracterizados quanto sua espessura através da medição da corrente parasita, sendo que a média das medidas são mostradas na Figura 36.

Figura 36: Espessura dos revestimentos obtidos por corrente parasita.

Fonte: O autor (2015).

A concentração influenciou na espessura dos revestimentos, principalmente para a condição de 200 Hz e 20 minutos (séries 6 e 1), já que o aumento da concentração levou a aumentos maiores que 100%. Segundo Gu et al. (2007), o crescimento do revestimento resulta da oxidação do alumínio derretido que sai através dos canais de descargas. Ainda, segundo Yerokhin et al. (1999), a concentração do eletrólito também influencia no crescimento do revestimento, o que foi verificado para as deposições realizadas, sendo que apenas para três situações isso não foi verificado: o primeiro e segundo uso da solução para a condição de 300 Hz e 10 minutos (séries 5 e 2) e para o primeiro uso da condição de 200 Hz e 10 minutos (séries 7 e 4), porém, a diferença é pequena, ficando dentro do erro.

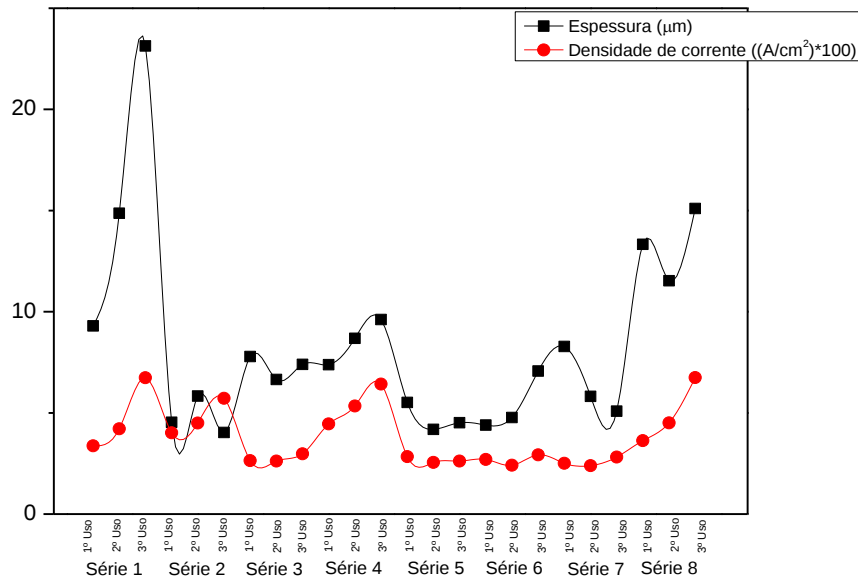
O aumento do tempo também acarretou em aumento nas espessuras dos revestimentos, principalmente para a condição de 5 g/L e 300 Hz, que chegou a aumentar 470% no terceiro uso da solução. Antonio (2011) também observou o aumento da espessura com o tempo, e sugere que tal fato pode estar relacionado ao aumento da alumina e deposição

de elementos. Para a combinação de 1 g/L e 20 minutos, independente da frequência, ocorreu diminuição da espessura no primeiro uso da solução, porém essa diminuição foi pequena.

Já aumentando a frequência, houve diminuição da espessura dos revestimentos, com excessão das Séries 1 e 8 (5 g/L e 20 minutos) para o segundo e terceiro uso da solução. Como o pulso é enviado mais vezes, a camada oxidada pode crescer mais rápido. Segundo Gu et al. (2007), a medida que o revestimento fica mais grosso, fica mais difícil a chegada de faíscas à superfície do substrato, diminuindo a taxa de crescimento. Já a excessão das séries pode ser devido à maior quantidade de partículas na solução e que associado ao maior tempo de contato com a solução, continuaram a se depositar.

Dehnavi et al. (2015) verificou que com o aumento da densidade de corrente, houve aumento da espessura do revestimento. A fim de verificar essa informação, a média da densidade de corrente foi analisada junto a espessura, como mostra o gráfico da Figura 37.

Figura 37: Comparação entre espessuras obtidas por corrente parasita e densidade de corrente.



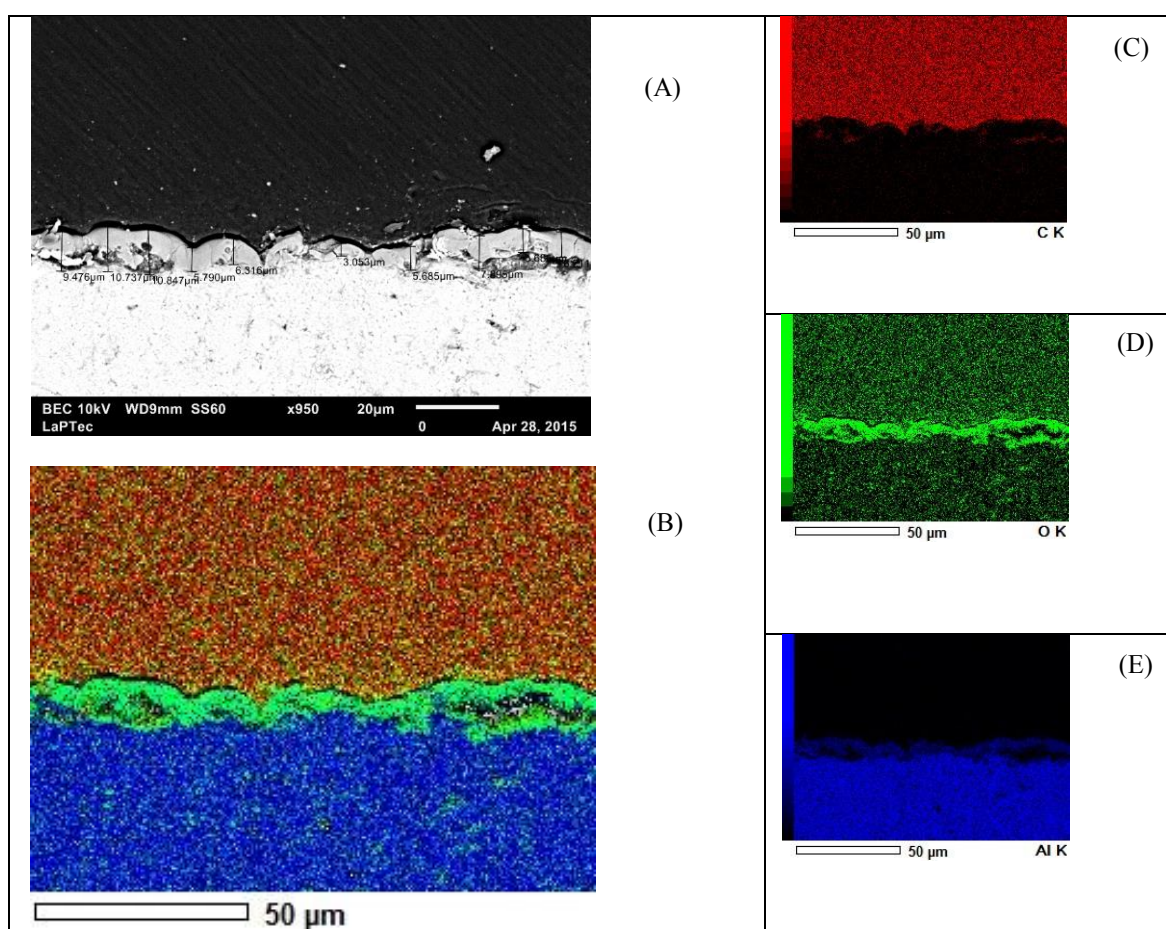
Fonte: O autor (2015).

Analisando-se dentro de cada série, no geral, o aumento da densidade de corrente, levou a um aumento de espessura, ainda que não seja apenas este o fator de aumento da espessura, já que densidade de corrente parecidas acarretaram em espessuras menores, como

por exemplo, na série 2, comparando-se com a série 1. Com o aumento da densidade de corrente, ocorre maior quantidade de microarcos que levam a maior formação de alumina e deposição de elementos da solução.

Os revestimentos da série 1 foram cortados transversalmente para análise por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Dispersão de Energia. Foram analisadas três regiões diferentes com dez medições cada, através dos elétrons retroespalhados. A Figura 38(A) mostra uma das micrografias analisadas, a Figura 38(B) mostra a composição feita por mapeamento de EDS, comprovando que as medidas coletadas são referentes à camada óxida e Figura 38 (C), (D) e (E) mostram as imagens de composição, onde (C) é o mapa do carbono, sendo parte da resina, (D) é o mapa de oxigênio, sendo sua maior presença na faixa da camada do revestimento e (E) o mapa de alumínio, que integra o substrato e a camada óxida. As demais micrografias da série são apresentadas no Apêndice H. A média das espessuras é mostrada na Tabela 15 e a comparação dessas espessuras com as obtidas por corrente parasita é apresentada na Figura 39.

Figura 38: Espessura do revestimento do primeiro uso da solução obtido por corte transversal e analisado por microscopia eletrônica de varredura.



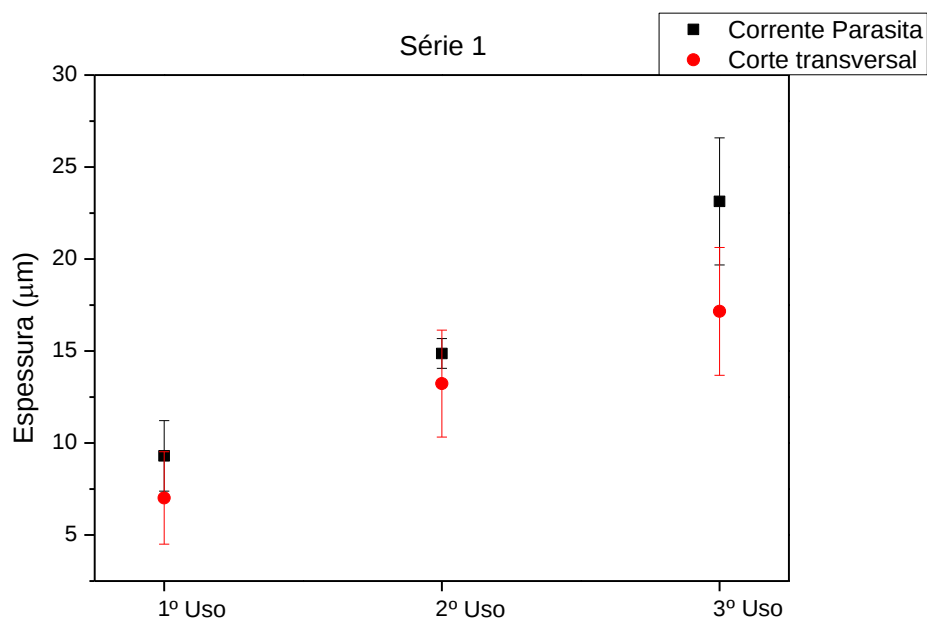
Fonte: O autor (2015).

Tabela 15: Espessura dos revestimentos da série 1 obtida através da análise de MEV por elétrons retroespalhados.

Revestimento	Espessura (μm)
1º Uso	7,015 ($\pm 2,514$)
2º Uso	13,223 ($\pm 2,907$)
3º Uso	17,159 ($\pm 3,474$)

Fonte: O autor (2015).

Figura 39: Comparação entre as espessuras da Série 1 obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (corte transversal) e Corrente parasita.



Fonte: O autor (2015).

Os valores encontrados por corrente parasita foram bastante próximos aos encontrados por microscopia eletrônica. A maior diferença foi para o revestimento de terceiro uso da solução. Segundo a norma ASTM E 376 – 96 (1997), a rugosidade pode interferir na medição da corrente parasita, pois a sonda pode não tocar igualmente a superfície; e o terceiro revestimento coincide com a maior rugosidade da série.

5.3.2.7 Ensaio de Desgaste por Pino-sobre-Disco

Os revestimentos foram submetidos ao desgaste de pino-sobre-disco para verificação da resistência mecânica. A Tabela 16 mostra o desgaste do substrato de alumínio sem tratamento e polido, medido em termos de ganho de massa.

Tabela 16: Perda de massa do alumínio sem tratamento e de pino utilizado.

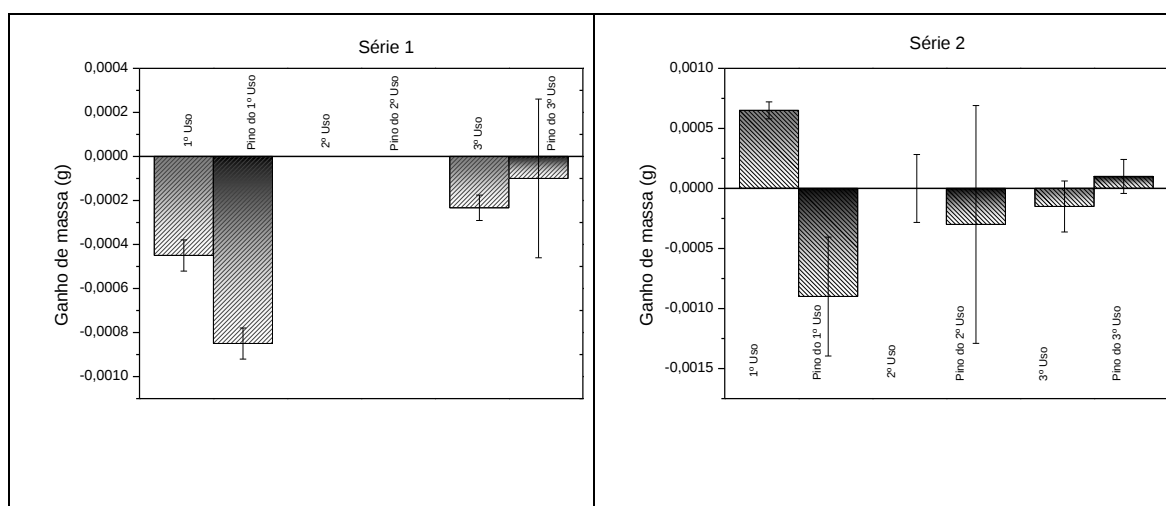
Alumínio sem tratamento	-0,0018 ($\pm 0,0004$) g
Pino	-0,0001 ($\pm 0,0001$) g

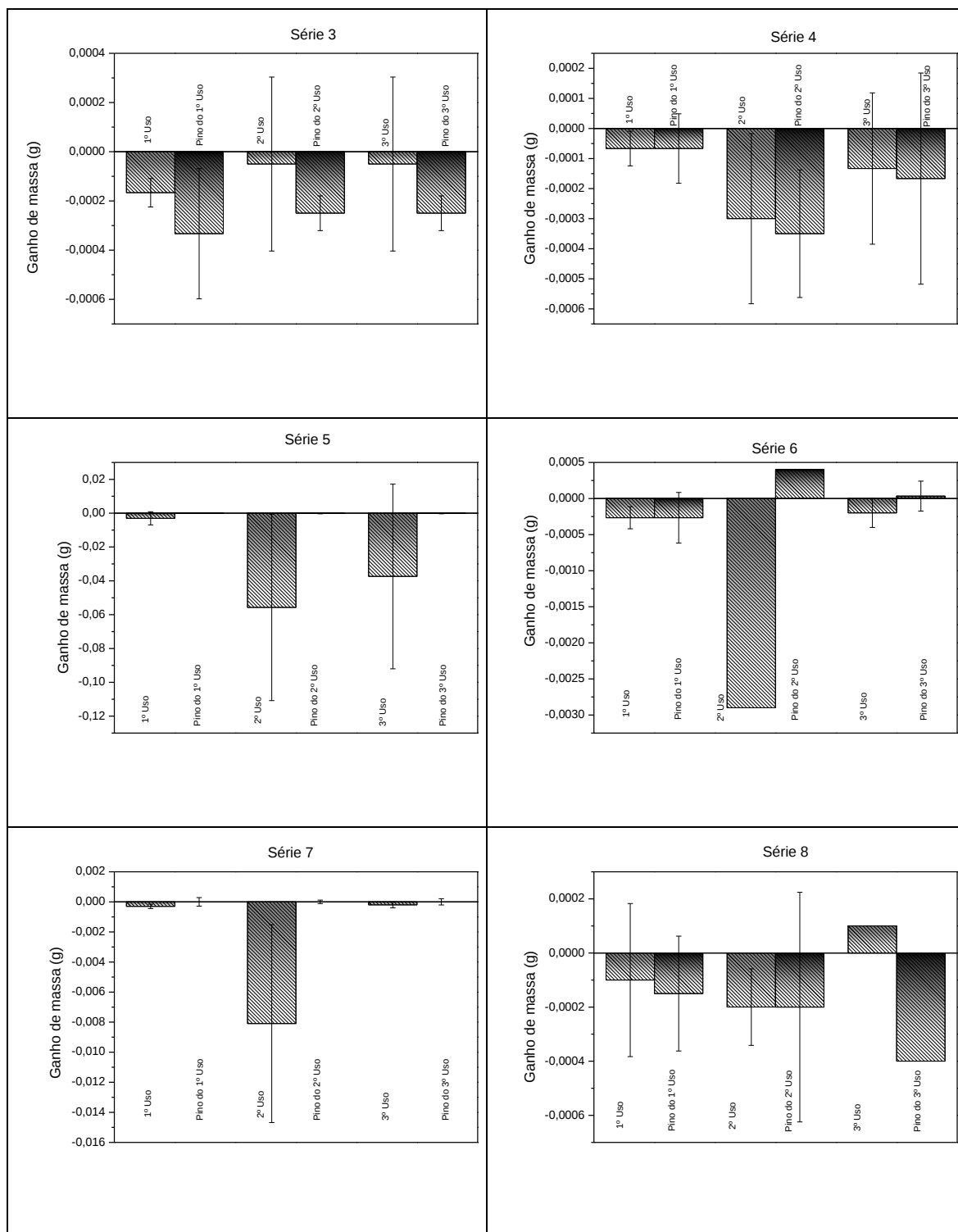
Fonte: O autor (2015).

Observou-se que partículas do revestimento foram desprendidas durante todo o ensaio, apesar da fina camada óxida natural do substrato, esta não é suficiente para a proteção do alumínio, causando seu desgaste.

Os revestimentos foram submetidos ao desgaste e sua massa foi medida antes e após o ensaio, sendo que o ganho de massa é representado na Figura 40. A comparação da resistência do alumínio com os revestimentos é apresentada na Tabela 17.

Figura 40: Desgaste obtidos pelo ensaio de pino-sobre-disco para os revestimentos e pinos utilizados.





Fonte: O autor (2015).

Tabela 17: Comparação entre a resistência mecânica do alumínio e dos revestimentos, em termos de porcentagem, a partir da Equação 7, como uma fração da variação de perda de massa entre o revestimento e o alumínio sem tratamento. Os valores grifados em cinza, são os maiores para cada série.

Série	Resistência em relação ao alumínio (%)		
	1º Uso	2º Uso	3º Uso
1	75	100	87
2	100	100	92
3	91	97	98
4	96	83	93
5	0	0	0
6	85	0	89
7	83	0	89
8	94	89	100

Fonte: O autor (2015).

Com algumas exceções, o tratamento da superfície com lama vermelha melhorou a resistência ao desgaste mecânico dos substratos de alumínio. O segundo uso da série 1, o primeiro e segundo uso da série 2 e o terceiro uso da série 8 não apresentaram desgaste, porém a série 1 possui vantagem sobre as demais pois não houve desgaste do pino. Apesar da série 1 apresentar maior espessura em relação ao da série 2, esse aumento do revestimento pode ter provocado enfraquecimento da camada, tornando-a mais quebradiça e propensa ao desgaste.

O terceiro revestimento da série 8 teve a maior quantidade de elementos incorporados, além da presença de espinélio e a provável presença de alumina alfa, apresentando melhorias para o revestimento.

A primeira deposição da série 2 teve ganho de massa no revestimento que vem do desgaste do pino; esta série apresentou ainda maior resistência mecânica nos dois primeiros usos.

As maiores resistências foram obtidas com a concentração maior (séries 1, 2 e 8). Metade das séries apresentaram a maior resistência no terceiro uso da solução (séries 3, 6, 7 e 8), sendo que três delas possuem menor concentração inicial. A melhora nesses revestimentos pode ser devido ao aumento da concentração da solução final em relação à inicial. As séries de menor concentração (5, 6 e 7, com exceção da série 3) também tiveram menor resistência no segundo uso da solução, podendo estar relacionada a menor concentração dessas deposições em relação ao primeiro uso da solução.

O tratatamento da série 5 não melhorou a resistência mecânica do alumínio, ocorrendo desgaste. Esta série teve as menores espessuras encontradas e também praticamente não depositou lama vermelha no revestimento, tendo muitas partes granulares em seu revestimento.

O segundo revestimento da série 7 também não apresentou melhora em relação ao alumínio, que, tal como na série 5, apresentou bastante grânulos que podem ser se desprendido do revestimento durante o ensaio de desgaste. Entretanto, a série 7, para o primeiro e terceiro revestimentos, além de apresentar melhora no revestimento, não desgastando o pino.

O segundo e terceiro revestimento da série 6, bem como o terceiro da série 2, apresentaram aumento da massa do pino, que das partículas desprendidas durante o desgaste. O desgaste do pino pode estar associado à presença de aluminas no revestimento que dependendo do grau e quantidade podem conferir maior resistência às amostras.

O aumento da concentração aumentou a resistência mecânica, porém em alguns casos isso não ocorreu como no primeiro e terceiro revestimentos da condição de 300 Hz e 20 minutos (séries 6 e 1); no segundo caso, o aumento da rugosidade pode explicar a diminuição da resistência, já que uma rugosidade maior aumentaria o atrito do pino com o revestimento. Porém, a diminuição da rugosidade e aumento da espessura no primeiro revestimento, não aumentaram a resistência da amostra, podendo estar ligado à adesão das partículas na mesma. O segundo revestimento da condição 200 Hz e 20 minutos também apresentou diminuição da resistência e esta pode ser atribuída ao aumento da rugosidade.

A frequência foi o parâmetro que mais afetou a resistência dos revestimentos, acarretando na diminuição da resistência quando do aumento da frequência. A maior quantidade de pulsos enviados pode levar à quebra do revestimento diminuindo sua resistência ao desgaste mecânico. Entretanto, três condições tiveram melhora de 100% no revestimento: segundo revestimento da condição 5 g/L e 20 minutos e o primeiro e segundo revestimento da condição 5 g/L e 10 minutos, no primeiro caso, a melhora na resistência coincide com aumento da espessura e nos segundo e terceiro casos, as estruturas de coalescência foram maiores para os de maior frequência.

A maior ou menor resistência ao desgaste pode estar ligado a fatores não estudados aqui como a dureza do revestimento.

5.4 Quadro de Comparação Geral

A fim de dar uma visão geral de todas as condições estudadas neste trabalho, elaborou-se um quadro geral de comparação (Quadro 4) com os principais resultados em termos de porcentagem, calculados a partir da Equação 8, quando possível, mostrando o que ocorre nas condições se fixarmos dois fatores e variarmos o terceiro, verificando a redução ou acréscimo de cada característica em cada condição. A análise do quadro está detalhada dentro de cada característica respectiva. A comparação entre os dados de DRX consiste nas fases diferentes encontradas na de maior parâmetro; a barra (/) pode indicar a mesma composição; quando ausentes, representam as novas fases do revestimento de maior parâmetro; e quando entre fases, o lado esquerdo da “/” representa o que apareceu no revestimento de menor parâmetro e o lado direito da “/”, representa o que apareceu no de maior parâmetro.

$$\left[1 - \left(\frac{V_{<p}}{V_{>p}} \right) \right] \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

$V_{<p}$: Valor médio do menor parâmetro;

$V_{>p}$: Valor médio do maior parâmetro.

Quadro 4: Quadro de comparação das análises feitas. Os dados são dados em porcentagem, com exceção da análise de DRX, e são referentes a cada condição, levando sempre em consideração o que ocorria com o aumento de um dos parâmetros. D: ocorreu deposição que não havia na menor condição; SD: não ocorreu deposição, sendo que havia na de menor condição; /: sem mudança.

		Característica →												
	Parâmetros Fixos ↓	Usos da solução ↓	Na (%)	Si (%)	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	Fe (%)	Ângulo de contato (%)	Energia de superfície (%)	DRX	Rugosidade (%)	Espessura (%)	Resistência (%)
Aumento da concentração	200 Hz e 10 minutos	1° Uso	D	81,4	D	D	D	163,1	32	-15,3	Theta,Gama	-18	-11	78
		2° Uso	D	-9,1	/	D	D	150,6	27,4	-1,4	Theta,Gama	32	49,1	96
		3° Uso	D	155,8	D	D	D	647,5	12	-3,1	Theta,Gama, Titânio	27,3	88	35
	200 Hz e 20 minutos	1° Uso	D	238,3	/	D	/	330,1	-3,2	-4,8	Espinélio, Ferro Titânio	21,1	70	41
		2° Uso	D	74	/	D	D	196,5	-3,6	0,7	Espinélio, Ferro Titânio	182,6	73,4	-300
		3° Uso	D	33,2	D	D	D	361,5	-14,5	16,6	Espinélio, Ferro Titânio, Titânio	175,2	104	100
	300 Hz e 10 minutos	1° Uso	/	-43,5	/	/	/	115,9	-8,8	4,6	Gama	86	-18	100
		2° Uso	/	-36,6	/	/	/	348,5	9,8	5,1	Gama	314,7	39,5	100
		3° Uso	D	221,7	D	D	D	747,5	24,4	-8,5	Gama,Titânio	382,8	-11	100
	300 Hz e 20 minutos	1° Uso	83	-44,5	/	SD	/	141	-27,8	8,1	Theta / Alfa, Espinélio	-5,9	111	-33
		2° Uso	566,7	-17,3	D	-16,2	SD	108	-29,6	22,1	Theta / Alfa, Espinélio	-13,3	208	/
		3° Uso	D	8,2	147,62	66,7	D	459,5	-17,9	2,9	Theta / Alfa, Espinélio, Titânio	15	227	-13

		Característica →	Na (%)	Si (%)	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	Fe (%)	Ângulo de contato (%)	Energia de superfície (%)	DRX	Rugosidade (%)	Espessura (%)	Resistência (%)
	Parâmetros Fixos ↓	Usos da solução ↓												
Aumento da Frequência	1 g/L e 10 minutos	1° Uso	/	-57,2	/	/	/	-55,1	19,7	-14	Theta	-29,3	-33	-90,2
		2° Uso	/	-36,7	/	/	/	-60,7	13,2	-4,9	Theta	-46,6	-28	-85,5
		3° Uso	/	-41,2	/	/	/	-23,4	14,2	6,1	Theta	-27	-11	-95,5
	1 g/L e 20 minutos	1° Uso	D	326,7	/	D	/	78,7	19,2	-13,8	/	2,4	-43	-58
		2° Uso	D	101,8	/	D	D	44,9	32,8	-13,5	/	45,4	-28	-98,3
		3° Uso	/	140,9	D	D	/	-25	21,4	-9,2	/	8	-4,5	-83,5
	5 g/L e 10 minutos	1° Uso	SD	-86,7	SD	SD	SD	-63,1	-17,3	6,2	/	61,1	-38	100
		2° Uso	SD	-59	/	SD	SD	-29,6	-2,5	1,5	/	67,6	-33	100
		3° Uso	-12,9	-26	-38	-56,4	-15,4	-13,2	-2,7	0,2	Titânio	176,8	-58	-15
	5 g/L e 20 minutos	1° Uso	-85,1	-30,1	/	SD	/	0,1	-11,1	-2,1	Ferro Titânio	-20,4	-30	-12,5
		2° Uso	-19,1	-4	D	27,27	SD	1,1	-3	4,9	Ferro Titânio	-50,5	27	100
		3° Uso	-58,7	-28,8	-45,8	-38,69	-7,5	-9,1	-14,5	-19,8	Ferro Titânio	-54,7	57	100

		Característica →												
	Parâmetros Fixos ↓	Usos da solução ↓	Na (%)	Si (%)	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	Fe (%)	Ângulo de contato (%)	Energia de superfície (%)	DRX	Rugosidade (%)	Espessura (%)	Resistência (%)
Aumento do Tempo	1 g/L e 200 Hz	1° Uso	/	-44,2	/	/	/	-45,5	5	-2,7	Theta, Gama	-37,7	-6,1	43,3
		2° Uso	/	-32,1	/	/	/	-6,9	/	10,6	Theta, Gama	-23,7	14,3	99,4
		3° Uso	/	-6,9	/	/	/	73,9	4,1	-0,1	Theta, Gama	5,4	45,6	85
	1 g/L e 300 Hz	1° Uso	D	426, 5	/	D	/	116,6	4,5	-2,4	Gama	-9,7	-20	91,1
		2° Uso	D	127	/	D	D	243,3	17,3	0,6	Gama	88,8	14,1	94,8
		3° Uso	/	281, 3	D	D	/	70,2	44,36	-14,4	Gama	56	5,5	99,5
	5 g/L e 200 Hz	1° Uso	10,5	4,1	SD	107,6	SD	-11	-23	9,4	Theta, Gama / Alfa, Espinélio, Ferro Titânio	-7,97	80,2	-33
		2° Uso	23,4	29,9	/	-15,38	13,04	9,1	-24,4	13	Theta, Gama / Alfa, Espinélio, Ferro Titânio	63,2	32,8	-33,3
		3° Uso	21,9	33,2	21,5 2	41,7	-10,9	7,3	-20,5	20,2	Theta, Gama / Alfa, Espinélio, Ferro Titânio, Titânio	128	57	100
	5 g/L e 300 Hz	1° Uso	D	446, 2	/	/	/	141,7	-17,3	0,9	Theta, Gama / Alfa, Espinélio	-54,3	105	-100
		2° Uso	D	203, 7	D	D	/	58,8	-24,7	16,8	Theta, Gama / Alfa, Espinélio	-60,5	155	-100
		3° Uso	-42,2	28,2	6,1	D	-2,6	12,4	-4,5	-3,8	Theta, Gama / Alfa, Espinélio	-62,7	474	53

6 CONCLUSÕES

O presente estudo mostra que é possível a utilização de lama vermelha como revestimento de alumínio através da oxidação eletrolítica assistida por plasma. Esse revestimento, aumenta a resistência ao desgaste mecânico do alumínio, conferindo uma melhora na propriedade do material e dando um uso mais nobre para a lama vermelha, podendo ainda ser aplicado industrialmente.

Pela análise feita por Microscopia Eletrônica de Varredura e por Espectroscopia de Dispersão de Energia, pode-se verificar que os elementos da lama vermelha como Ca, Si, Fe, Na e Ti foram incorporados, apesar do revestimento ser constituído principalmente por Al, O e Mg. Aumentando-se a concentração da solução eletrolítica, há maior quantidade de elementos presentes na lama vermelha que podem ser depositados. A concentração também foi a maior responsável pelo aumento da porosidade das amostras, sendo que os parâmetros de 5 g/L, 300 Hz, 10 minutos e 5 g/L, 200 Hz e 10 minutos apresentaram revestimentos mais porosos. As amostras de condições de 1 g/L, 300 Hz, 10 minutos e de 1 g/L, 300 Hz, 20 minutos são pouco porosas e com muitas partes granulares. A condição de 5 g/L, 200 Hz e 20 minutos é a que apresenta revestimentos com poros mais uniformes, e a que teve maior quantidade de elementos depositada.

A análise da lama vermelha por Difractometria de Raios-X permitiu a identificação de rutilo, hematita, magnetita, goetita, gibbista, quartzo e óxido de silício. Alumina, sodalita, caolinita e calcita foram identificados no difratograma com o auxílio da literatura. Os revestimentos de lama vermelha apresentaram aluminas que podem ser de transição, e nos parâmetros de 5 g/L, 300 Hz, 20 minutos e 5 g/L, 200 Hz e 20 minutos, podem-se atribuir alguns padrões à alumina alfa. Também foram encontrados padrões de alumínio metálico, espinélio (condições de 5 g/L, 300 Hz, 20 minutos e 5 g/L, 200 Hz e 20 minutos), titânio e o composto ferro titânio (condição de 5 g/L, 200 Hz e 20 minutos).

As ligações químicas de Fe-O, Al-O, Si-O, Si-Al-O e O-H foram encontradas pela análise de Espectroscopia de Infravermelho. Esses elementos conferem com os encontrados pela análise de EDS, sendo Al-O referente à alumina e O-H à água ligada aos poros.

Os revestimentos de lama vermelha tiveram maior rugosidade que o alumínio polido, sendo que a mais rugosa é a terceira deposição das condições de 5 g/L, 300Hz, 20 minutos e a menos rugosa é a primeira deposição das condições de 5 g/L, 300 Hz, 10 minutos. O aumento da frequência e da concentração acarretou no aumento da rugosidade para as deposições.

Todas as amostras são hidrofílicas, com exceção daquelas da condição de 5 g/L, 300 Hz, 10 minutos, com ângulo de contato próximo ao da alumina pura. Na energia de superfície dos revestimentos, prevalece a interação dispersiva.

A concentração e o tempo influenciaram positivamente no aumento da espessura dos revestimentos, sendo a maior espessura obtida foi para o terceiro revestimento dos parâmetros de 5 g/L, 300 Hz, 20 minutos. O aumento da frequência influenciou negativamente na espessura. Comparando-se as medidas de corrente parasita da condição 5 g/L, 300 Hz, 20 minutos com as obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, foi possível verificar que as medidas são bastante próximas para o primeiro e segundo revestimento da série 1, mas não para o terceiro revestimento já que o aumento da rugosidade influencia na medição por corrente parasita.

O ensaio de pino sobre disco mostrou que quase todas as condições melhoram a resistência ao desgaste mecânico, sendo que os revestimentos da condição de 5 g/L, 300 Hz e 10 minutos apresentaram 100% de melhora nos dois primeiros usos da solução. Com o terceiro uso da solução, revestimentos com menor concentração inicial, também mostraram melhora na resistência.

7 TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudo dos revestimentos utilizando-se concentrações maiores de lama vermelha na solução eletrolítica.

- Estudo da corrosão dos revestimentos.

- Estudo da dureza dos revestimentos.

- Utilizar um sistema de refrigeração para a produção dos revestimentos.

- Elaborar um sistema de reuso da solução.

- Variação do ciclo de trabalho.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AALCO. **5052 - H32 Sheet and Treadplate**. Disponível em: <http://www.aalco.co.uk/datasheets/Aluminium-Alloy-5052-H32-Sheet-and-Treadplate_138.ashx>. Acesso em: 21 ago. 2015.

ABAL - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (Org.). **Alumínio**. 2013. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/>>. Acesso em: 03 jun. 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E 376 – 96**: Standard Practice for Measuring Coating Thickness by Magnetic-Field or Eddy- Current (Electromagnetic) Test Methods. 1996.

ANDRADE, A. L. et al. Catalytic effect of magnetic nanoparticles over the H₂O₂ decomposition reaction. **J Nanosci Nanotechnol**. p. 3695-3699. jun. 2009.

ABHILASH, P.C.; SINHA, S.; SINHA, M. K.; PANDEY, B. D. Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud. **International Journal of Mineral Processing**. 2013.

ADRAIDER, Y. et al. Laser-induced deposition of alumina ceramic coating on stainless steel from dry thin films for surface modification. **Ceramics International**. v. 40, p. 6151–6156. 2013.

AGATZINI-LEONARDOU, S. et al. Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure. **Journal of Hazardous Materials**. v. 157, p. 579–586. 2008.

AKINCI, A.; ARTIR, R. Characterization of trace elements and radionuclides and their risk assessment in red mud. **Materials Characterization**. v. 59, p. 417 – 421. 2008.

ALCOA, 2010 apud GARCIA, Marta Cristina Suarez. **Modificação do Resíduo de Bauxita Gerado no Processo Bayer Por Tratamento Térmico**. 2010. 102 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ALUMINIUM ASSOCIATION, 1998 apud OLIVEIRA, César Rodnei de. Alteração das Propriedades Superficiais do Alumínio via Eletrolise a Plasma. 2010. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2010.

ALUMINUM NOW, 2006 apud ANTÔNIO, César Augusto. **Deposição de Filmes por Plasma Eletrolítico em Ligas de Alumínio**. 2011. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2011.

ANTÔNIO, César Augusto. **Deposição de Filmes por Plasma Eletrolítico em Ligas de Alumínio**. 2011. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2011.

ANTUNES, M.L.P. et al. Red Mud from Brazil: Thermal Behavior and Physical Properties. **Ind. Eng. Chem. Res.** **51**, p. 775–779. 2012.

ANTUNES, Maria Lúcia Pereira et al. Feasibility of RF Sputtering and PIID for Production of Thin Films from Red Mud. **Materials Research**. 3 out. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.290714>>. Acesso em: 01 dez. 2014.

ARDAU, C. et al. Treatment of mine wastes with transformed red muds (TRM) and other iron compounds: leaching column tests. **Procedia Earth and Planetary Science**. v.7, p. 467 – 470. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro. 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 116-1:2005**: Aços-rápido. Parte 1: Classificação, designação e composição química. 2005.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 12610:2010**: Alumínio e suas ligas — Tratamento de superfície — Determinação da espessura de camadas não condutoras — Método de correntes parasitas (Eddy current). 2010.

ATKINS, PETER; JONES, LORETTA. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 914 p. 2001.

BADANOIU, Alina Ioana et al. Preparation and characterization of foamed geopolymers from waste glass and red mud. **Construction And Building Materials**. p. 284-293. 24 mar. 2015a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.004>>. Acesso em: 24 abr. 2015.

BADANOIU, Alina Ioana; AL-SAADI, Taha H. Abood; VOICU, Georgeta. Synthesis and properties of new materials produced by alkaline activation of glass cullet and red mud. **International Journal Of Mineral Processing**. p. 1-10. 2015b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2014.12.002>>. Acesso em: 30 mar. 2015.

BARBOSA, Luiz Claudio De Almeida. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. 189 p. Viçosa: Ed. da UFV, 2007.

BELVISO, Claudia et al. Synthesis of magnetic zeolite at low temperature using a waste material mixture: Fly ash and red mud. *Microporous And Mesoporous Materials*. p. 208-216. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.059>>. Acesso em: 14 maio 2015.

BERETKA J, MATTHEW P. J, 1985 apud AKINCI, A.; ARTIR, R. Characterization of trace elements and radionuclides and their risk assessment in red mud. **Materials Characterization**. v. 59, p. 417 – 421. 2008.

BERTOCCHI, A. F. et al. Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. **Journal of Hazardous Materials**. v. B134, p. 112–119. 2006.

BORRA, Chenna Rao et al. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). **Minerals Engineering**. p. 20-27. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2015.01.005>>. Acesso em: 05 maio 2015.

BRASIL. Constituição (2010). Lei nº 12305, de 2 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília, DF, Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm>. Acesso em: 08 ago. 2014.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior (MDIC –Org.). **Mineração**. 2012. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=2&menu=208>>. Acesso em: 24 jul. 2014.

BRUNONI, Claudia et al. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. **Journal of Hazardous Materials**. p. 55-63. 2005.

BUIJNSTERS, Josephus G. et al. Surface Wettability of Macroporous Anodized Aluminum Oxide. **Applied Materials and Interfaces**. p. 3224-3233. 2013.

BURKARTER, Ezequiel. **Construção de Imagens por Padrões Hidrofóbico/Hidrofílico**. 2006. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

BURKE, I. T. et al. Speciation of Arsenic, Chromium, and Vanadium in Red Mud Samples from the Ajka Spill Site, Hungary. **Environ. Sci. Technol.** v. 46, p. 3085–3092, 2012.

- CAKMAK, E., 2010 apud HUSSEIN, R.O.; NIE, X., NORTHWOOD, D.O. Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure. **Surface & Coatings Technology**. v. 205, p. 1659–1667. 2010.
- CANTO, Eduardo Leite do. Minerais, minérios, metais: de onde vem? Para onde vão? 143 p. São Paulo: Moderna, 2004.
- CAO, S. et al. The phase transition in Bayer red mud from China in high caustic sodium aluminate solutions. **Hydrometallurgy**. 2013.
- CAO, J. et al. Homogeneous precipitation method preparation of modified red mud supported Ni mesoporous catalysts for ammonia decomposition. **Catal. Sci. Technol.** v.4, p. 361–368. 2014.
- CASSIE, A. B. D. CONTACT ANGLES. Rsc Publishing. p. 11-16. jan. 1948. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1948/df/df9480300011>>. Acesso em: 18 jun. 2015.
- CHEN, X.; LU, A., QU, G. Preparation and characterization of foam ceramics from red mud and fly ash using sodium silicate as foaming agent. **Ceramics International**. v. 39, p. 1923–1929. 2013.
- CHEN, Liangyong et al. Development of a Cost-Effective Oxygen Carrier from Red Mud for Coal-Fueled Chemical-Looping Combustion. **Energy & Fuels**. p. 305-313. 2015.
- CHENG, Y. et al. New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al–Cu–Li alloy. **Electrochimica Acta**. v. 107, p. 358– 378. 2013.
- CHRYSSOU, C.E.; PITT, C.W. Al₂O₃ thin films by plasma-enhanced chemical vapour deposition using trimethyl-amine alane (TMAA) as the Al precursor. **Appl. Phys.** v. 65, p.469-475, jun. 1997.
- CHOUDHARY, R. N. P. et al. Development of electronic materials from industrial waste red mud. **J Mater Sci: Mater Electron**. v. 25, p. 202–216. 2014.
- COLLAZO, A. et al. Corrosion protection performance of sol–gel coatings doped with red mud applied on AA2024-T3. **Progress In Organic Coatings**. p. 334-342. 2012a.
- COLLAZO, A.; COVELO, A.; PÉREZ, C. Characterization of hybrid sol–gel films doped with red mud particles. **Surf. Interface Anal.** p. 1177-1181. 19 jan. 2012b.
- COLOMBO, D. Produzione di Alluminio. Disponível em: <<http://www.ing.unitn.it/~colombo/ALLUMINIO%20PRODUZIONE/Testo.htm>> Acesso em: 25. 08. 2014.

- CONSTANTINO, V. R. L. et al. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Quim. Nova**, v. 25, No. 3, p. 490-498, 2002.
- COOLING, D. J., HAY, P. S. GUILFOYLE, L., 2002 apud SILVA FILHO, E. B. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**. v. 12, n. 2, p. 322 – 338. 2007.
- COSTA, R. C.C. et al. Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: Heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(VI). *Chemosphere*. v. 78, p. 1116–1120. 2010.
- CURRAN, J.A.; CLYNE, T.W. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. **Surface & Coatings Technology**. v. 199, p. 168– 176. 2005.
- CURRAN, J.A.; CLYNE, T.W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. **Acta Materialia**. p. 1985-1993. fev. 2006.
- DAUVIN, Jean-Claude. Towards an impact assessment of bauxite red mud waste on the knowledge of the structure and functions of bathyal ecosystems: The example of the Cassidaigne canyon (north-western Mediterranean Sea). **Marine Pollution Bulletin**. v. 60, p. 197–206. 2010.
- DEHNAVI, Vahid et al. Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior. **Surface & Coatings Technology**. v. 226, p.100-107, abr. 2013.
- DEHNAVI, Vahid et al. Phase transformation in plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 aluminum alloy. **Surface & Coatings Technology**. v. 251, p.106-114, abr. 2014.
- DE RESENDE, E. C. de et al. Synergistic co-processing of Red Mud waste from the Bayer process and a crude untreated waste stream from bio-diesel production. **Green Chem**, n. 15, p.496-510, 2013.
- DJELLOUL, A.; AIDA, M-S.; BOUGDIRA, J. Photoluminescence, FTIR and X-ray diffraction studies on undoped and Al-doped ZnO thin films grown on polycrystalline α -alumina substrates by ultrasonic spray pyrolysis. **Journal Of Luminescence**. v. 130, p.2113-2117, 2010.
- E-FÍSICA (Org.). **Correntes de Foucault**. Disponível em: <http://efisica.if.usp.br/eletricidade/basico/inducacao/correntes_foucault/>. Acesso em: 23 mar. 2015

Environmental Protecny Agency apud SILVA FILHO, E. B. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**. v. 12, n. 2, p. 322 – 338. 2007.

EUROPEAN CHEMICALS BUREAU, 2007 apud GELENCSÊR, A. et al. The red mud accident in Ajka (Hungary): Characterization and potencial health effects of fugitive dust. **Environmental Science & Technology**, Veszprém, v. 45, p.1608-1615, 2011.

FAHEY, M., et al. 2002 apud SILVA FILHO, E. B. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**. v. 12, n. 2, p. 322 – 338. 2007.

FENG, Libang et al. Superhydrophobic alumina surface based on stearic acid modification. **Applied Surface Science**. v. 257, p.3959-3963, 2010.

FRIDMAN, A.; KENNEDY, L. A. **Plasma Physics and Engineering**. Nnew York: Taylor & Francis, 2004.

FRITSCHI, L. et al, 2001 apud GELENCSÊR, A. et al. The red mud accident in Ajka (Hungary): Characterization and potencial health effects of fugitive dust. **Environmental Science & Technology**, Veszprém, v. 45, p.1608-1615, 2011.

GAMBOA, S.A.; SEBASTIAN, P.J.; RIVERA, M.A. Characterization of p-CdTe obtained by CVTG tellurization of electrodeposited CdTe. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 52, p.293-299. 1998.

GARCIA, Marta Cristina Suarez. **Modificação do Resíduo de Bauxita Gerado no Processo Bayer Por Tratamento Térmico**. 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

GIANELLI, Bruno Fernando. **Avaliação de ciclo de vida comparativa dos processos de anodização e oxidação eletrolítica com plasma de liga de alumínio**. 2014. 120 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2014.

GELENCSÊR, A. et al. The red mud accident in Ajka (Hungary): Characterization and potencial health effects of fugitive dust. **Environmental Science & Technology**, Veszprém, v. 45, p.1608-1615, 2011.

GEYIKÇI, F. et al. Modelling of lead adsorption from industrial sludge leachate on red mud by using RSM and ANN. **Chemical Engineering Journal**. v.183, p. 53– 59. 2012.

- GORDIENKO, 2001 apud MATYKINA, E. et al. Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium. *Electrochimica Acta*. p. 1987-1994. 2007.
- GU, W. et al. Deposition of duplex Al₂O₃/aluminum coatings on steel using a combined technique of arc spraying and plasma electrolytic oxidation. **Applied Surface Science**. v. 252, p. 2927–2932. 2006.
- GU, W. C. et al. **Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy**. *Materials Science and Engineering*. v.447, p.158-162. 2007.
- GUO, Y. et al. Novel glass ceramic foams materials based on red mud. **Ceramics International**. v. 40, p. 6677–6683. 2014.
- GUPTA, P. et al. Electrolytic plasma technology: Science and engineering – An overview. *Surface and Coatings Technology*. v. 201, p.8746- 8760. 2007.
- HAJJAJI, W. Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud. **Materials and Design**. v. 52, p. 648–654. 2013.
- HAMMOND, K. CR³ Communication: Red Mud – A Resource or a Waste? **JOM**, v. 65, n. 3. 2013.
- HE, H. et al. The effect of incorporation of red mud on the properties of clay ceramic bodies, **Applied Clay Science**. v. 70, p. 67–73, 2012.
- HE, J. et al. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. **Cement & Concrete Composites**. v. 37, p. 108–118. 2013.
- HICKLING, A.; INGRAM, M. D. 1964 apud YEROKHIN, A. L. et al. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v. 36, p. 2110–2120. 2003.
- HIND, A. R.; Bhargava, S. K.; S. C. Grocott The surface chemistry of Bayer process solids: a review. **Colloids and Surfaces**. p. 359–374. 1999.
- HOLLITT et al. US 6,309,615 B1. Oct. 30, 2001
- HUSSEIN, R.O.; NIE, X., NORTHWOOD, D.O. Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure. **Surface & Coatings Technology**. v. 205, p. 1659–1667. 2010.
- HUSSEIN, R.O., 2010 apud CHENG, Y. et al. New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al–Cu–Li alloy. **Electrochimica Acta**. v. 107, p. 358– 378. 2013.

INNOSPECTION (Org.). **Eddy Current Theory**. 5 p. Disponível em: <[http://www.innospection.com/pdfs/Eddy Current Theory.pdf](http://www.innospection.com/pdfs/Eddy%20Current%20Theory.pdf)>. Acesso em: 24 mar. 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). Relatório Anul. Brasil, 57 f. 2012/2013. Disponível em: < <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00004314.pdf> >. Acesso em: 10. Jun. 2014a.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). Bauxita, 2 f.. 2012. Disponível em: < <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00003631.pdf> >. Acesso em: 10. Jun. 2014b.

INSTITUTO INTERNACIONAL DE ALUMÍNIO, 2012 apud SOUZA, Kelli Cristina de et al. Adsorption of reactive dye on seawater-neutralised bauxite refinery residue. **Journal Of Colloid And Interface Science**, n. 396, p.210-214, 2013^a

INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE, 2007 apud MÁRTIRES, RAIMUNDO AUGUSTO CORRÊA. Alumínio. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Brasil, 2009.

JAMIALAHMADI, M.; MÜLLER-STEINHAGEN, H. Determining Silica Solubility in Bayer Process Liquor. **Jom**. p.44-49, 1998.

JANKOVIC, B. et al. Thermal characterization and kinetic analysis of non-thermal decomposition process of Bauxite red mud: Estimation of density distribution function of the apparent activation energy. **International Journal Of Mineral Processing**. p. 46-59. 2013.

JAYASANKAR, K. et al. Production of pig iron from red mud waste fines using thermal plasma technology. **International Journal Of Minerals, Metallurgy And Materials**. p. 679-684. 2012.

JEOL Serving Advanced Technology. Invitation to the SEM world.[s.d]

JONES, B.E.H.; HAYNES, R.J.; PHILLIPS, I.R. Addition of an organic amendment and/or residue mud to bauxite residue sand in order to improve its properties as a growth médium. **Journal of Environmental Management**. v.95, p. 29-38. 2012.

JOVOVIC, J. et al. Spectroscopic study of plasma during electrolytic oxidation of magnesium and aluminium alloy. **Journal Of quantitative spectroscopy & radiative transfer**. p. 1928-1937. 2012.

- KALKAN, E. et al. Bacteria-Modified Red Mud for Adsorption of Cadmium Ions from Aqueous Solutions. **Pol. J. Environ. Stud.** v. 22, N. 2, p. 417-429. 2013.
- KARIMI, E. et al. Synergistic co-processing of an acidic hardwood derived pyrolysis bio-oil with alkaline Red Mud bauxite mining waste as a sacrificial upgrading catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental.** v. 145, p. 187– 196. 2014.
- KASTNER, James R. et al. Continuous catalytic upgrading of fast pyrolysis oil using iron oxides in red mud. **Rsc Adv.** p. 29375-29385. 13 mar. 2015.
- KE, Xinyuan. et al. One-Part Geopolymers Based on Thermally Treated Red Mud/NaOH Blends. **J. Am. Ceram. Soc.**, p. 5-11. 2015.
- KELKAR, Shantanu et al. A survey of catalysts for aromatics from fast pyrolysis of biomass. **Applied Catalysis B: Environmental.** p. 85-95. 2015.
- KHAN, Tabrez A.; CHAUDHRY, Saif A.; ALI, Imran. Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution. **Journal Of Molecular Liquids.** p. 165-175. 2015.
- KHARITONOV, D.Y. et al. 1988 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, Surface and Coating Technology, v.122, p.73-93, 1999.
- KHATIBANI, A. B.; ROZATI, S.M. Growth and molarity effects on properties of alumina thin films obtained by spray pyrolysis. **Materials Science in Semiconductor Processing**, , v. 18, p.80-87, 2014.
- KIRICHENKO, A. G.; NASEKAN, YU. P.; KOLESNIK, N. F. Effect of Sulfur Compounds on the Decomposition of Carbon Monoxide on Red Mud. **Russian Journal of Non-Ferrous Metals.** v. 53, n. 5, p. 375–379. 2012.
- KIRKE, E.A., 1982 apud HIND, A. R.; Bhargava, S. K.; S. C. Grocott. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. **Colloids and Surfaces.** p. 359–374. 1999.
- KLOPROGGE, J. Theo; RUAN, Huada D.; FROST, Ray L. Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspor. **Journal Of Materials Science.** p. 1121-1129. 2002.
- KOBYA, M. et al. The application of electrocoagulation process for treatment of the red mud dam wastewater from Bayer's process. **Journal of Environmental Chemical Engineering.** v. 2, p. 2211–2220. 2014.

- KOMNITSAS, K.; BARTZAS, G.; PASPALIARIS, I. Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. **Minerals Engineering**, p. 183-194. 2004.
- KUMAR, ANUJ; KUMAR, SANJAY. Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly ash using geopolymerization. **Construction And Building Materials**, Ccc, n. 38, p.865-871, 2013.
- KUMAR, A. MADHAN. et al. Corrosion protection performance of single and dual Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coating for aerospace applications. **Materials Chemistry And Physics**. p. 1-7. 2014.
- LAWLER, 1985 apud GELENCSE, A. et al. The red mud accident in Ajka (Hungary): Characterization and potential health effects of fugitive dust. **Environmental Science & Technology**, Veszprém, v. 45, p.1608-1615, 2011.
- LENG, Y. Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods. 337p. Singapore; Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, 2008.
- LI, Ji-guang et al. Fabrication of Translucent Magnesium Aluminum Spinel Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.** p. 2866-2868. 2000.
- LI, H. et al. Degradation of Bezafibrate in Wastewater by Catalytic Ozonation with Cobalt Doped Red Mud: Efficiency, Intermediates and Toxicity. **Applied Catalysis B: Environmental**. 2014.
- LIANG, W. et al. Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption Properties. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 423, p. 158–165. 2014.
- LIMA, Franciso Anderson de Sousa. Eletrodeposição de Filmes Finos de CdTe para Aplicação em Células Solares Fotovoltáicas. 2010. 114f. Dissertação (Mestrado) - Ciências Físicas Aplicadas do Centro de Ciência e Tecnologia. 2010.
- LI, J. Synthesis of Mg-Al spinel powder via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 21, p. 139-148. 2001.
- LIU, Y.; LIN, C.; WU, Y., 2007 apud LIU, Y.; NAIDU, R.; MING, H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. **Geoderma**. v. 163, p. 1–12. 2011
- LIU, Y.; NAIDU, R.; MING, H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. **Geoderma**. V. 163, p. 1–12. 2011
- LIU, Y.; NAIDU, R.; MING, H. Surface electrochemical properties of red mud (bauxite residue): Zeta potential and surface charge density. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 394, p. 451–457. 2013.

- LIU, Yanju; NAIDU, Ravi. Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals. **Waste Management**. p. 2662-2673. 2014.
- LIU, Wanchao et al. Environmental assessment, management and utilization of red mud in China. **Journal Of Cleaner Production**. p. 1-5. 2014.
- LOPEZ, E. et al. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. **Wat. Res.** V. 32, N. 4, p. 1314-1322. 1998.
- LV, G. et al. Preparation and characterization of red mud sintered porous materials for water defluoridation. **Applied Clay Science**. v. 74, p. 95–101. 2013.
- MANFROI, E.P.; CHERIAF, M., ROCHA, J.C. Microstructure, mineralogy and environmental evaluation of cementitious composites produced with red mud waste. **Construction and Building Materials**. 2013.
- McCONCHIE, D., CLARK, M., DAVIES-McCONCHIE, F., 2002 apud SILVA FILHO, E. B. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**. v. 12, n. 2, p. 322 – 338. 2007.
- MARTIN, J. et al. Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium. **Surface & Coatings Technology**. v. 221, p. 70–76, 2013.
- MASSOLA, Camila Peres. Flotação Reversa da Bauxita de Miraf, MG. 2008. 86 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- MILAN, M. T. et al. apud OLIVEIRA, César Rodnei de. Alteração das Propriedades Superficiais do Alumínio via Eletrólise a Plasma. 2010. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2010.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). Disponível em: < www.mme.gov.br > Acesso em: 10. Jun. 2014.
- MODESTO C. et al. Obtenção e caracterização de materiais cerâmicos a partir de resíduos sólidos industriais. **Cerâmica Industrial**, v. 8, p.14-18, 2003.
- MONTGOMERY, DOUGLAS C. Design and analysis of experiments. 684 p. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- MORUZZI, Rodrigo B. et al. Remoção do ácido mefenâmico em água utilizando carvão ativado em pó, lama vermelha e oxidação com cloro. **Quim. Nova**. p. 1594-1599. out. 2014.
- NGUYEN, Q.D.; BOGER, D.V. Application of rheology to solving tailings disposal problems. **Int. J. Miner. Process**. v. 54, p. 217–233. 1998.

NI, Fan et al. Preparation and characterization of a cost-effective redmud/polyaluminum chloride composite coagulant forenhanced phosphate removal from aqueous solutions. **Journal of Water Process Engineering**. p. 158-165 2015.

NUNES, Bruno Miguel Fernandes. **Funcionalização de superfícies de silício por radiação laser e implantação iónica: Estudo da molhabilidade**. 2008. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2008.

NUNN, 1998 apud SILVA FILHO, E. B. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**. v. 12, n. 2, p. 322 – 338. 2007.

NYQUIST, Richard A.; KAGEL, Ronald O. **Handbook of Infrared Spectra of Inorganic Compounds**. Academic Press, 2012.

OEBERG, N. C. R., STEINLECHNER, E. H., 1996 apud SILVA FILHO, E. B. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**. v. 12, n. 2, p. 322 – 338. 2007.

OLIVEIRA, César Rodnei de. Alteração das Propriedades Superficiais do Alumínio via Eletrólise a Plasma. 2010. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2010.

OLIVEIRA, Aline A.s. et al. Production of nanostructured magnetic composites based on Fe⁰ nuclei coated with carbon nanofibers and nanotubes from red mud waste and ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**. p. 163-170. 2012.

OLIVEIRA, A. A. S. et al. Biphasic oxidation reactions promoted by amphiphilic catalysts basedon red mud residue. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 144, p. 144– 151. 2014.

OLIVEIRA, A. A. S. et al. Gold nanoparticles supported on modified red mud for biphasicoxidation of sulfur compounds: A synergistic effect. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 162, p.475–482. 2015.

PAKHOMOV, Nikolai et al. **Porous Ceramic Matrix Al₂O₃/Al Composites as Supports and Precursors for Catalysts and Permeable Materials**. 2011. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/metal-ceramic-and-polymeric-composites-for-various-uses/porous-ceramic-matrix-al2o3-al-composites-as-supports-and-precursors-for-catalysts-and-permeable-mat>>. Acesso em: 20 nov. 2014.

- PASCUCCI, S. et al. Using imaging spectroscopy to map red mud dust waste: The Podgorica Aluminum Complex case study. **Remote Sensing of Environment**. v. 123, p. 139–154. 2012.
- PAVIA, DONALD L. Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry. South Melbourne: Brooks/Cole: Thomson Learning, 2001.
- PIETRZYK, BOZENA et al. Plasma enhanced aerosol–gel deposition of Al₂O₃ coatings. **Journal Of The European Ceramic Society**. v. 33, p.2341-2346, mar. 2013.
- PENG, XIANJIA; • LIANG, CHUAN; SHI, LI. Immobilization of phosphorus, copper, zinc and arsenic in swine manure by activated red mud. **Environ Earth Sci**. v. 71, p. 2005–2014. 2014.
- PERES, Rosa Cristina Dias. **Eletro-síntese e propriedades de poli(pirrol)-dodecilsulfato**. 1989. 180 f. Dissertação (Mestrado) - Unicamp, Campinas, 1989.
- PERUZZO, Francisco Miragaia; CANTO, Eduardo Leite do. **Química na abordagem do cotidiano**. São Paulo: Moderna, 2006.
- PLASMA TECHNOLOG. MAO-30: User manual. [s.d].
- POWER, G.; GRÄFE, M.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. **Hydrometallurgy**. p. 33-45. 2011
- PURNELL, B.G., 2004 apud SILVA FILHO, E. B. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**. v. 12, n. 2, p. 322 – 338. 2007.
- QIN, SHUO; WU, BOLIN. Effect of self-glazing on reducing the radioactivity levels of red mud based ceramic materials. **Journal of Hazardous Materials**. v. 198, p. 269– 274, 2011.
- QNIX (Org.). QNix® 7500: **The ‘junior Jack’ of all trades**: A proven measuring system with interchangeable optional probes for maximum flexibility. Cologne, [s.d]. 2 p.
- RAI, S. et al. Neutralization of red mud with pickling waste liquor using Taguchi's design of experimental methodology. **Waste management & research**. v.30, n. 9, p. 922–930. 2012.
- RACHCHH, Nikunj V.; MISRA, R. K.; ROYCHOWDHARY, D. G. Effect of red mud filler on mechanical and buckling characteristics of coir fibre-reinforced polymer composite. **Iran Polym J**, v.24, 2015.

RANGEL, Rita de Cassia Cipriano. Aplicação da Eletrocapilaridade na Manipulação de Microgotas. 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Ciência e Tecnologia de Materiais. 2008.

RATH, Swagat S. et al. Statistical Modeling Studies of Iron Recovery from Red Mud Using Thermal Plasma. **Plasma Science And Technology**. p. 459-464. 2013.

RED MUD PROJECT. **Red Mud**. 2014. Disponível em: <<http://redmud.org/>>. Acesso em: 26 set. 2014.

RIBEIRO, D. V.; LABRINCHA, J. A.; MORELLI, M.R. Effect of the addition of red mud on the corrosion parameters of reinforced concrete. **Cement and Concrete Research**. V. 42, p. 124–133. 2012

RYU, Hyun Sam; PARK, Dong-soo; HONG, Seong-hyeon. Improved corrosion protection of AZ31 magnesium alloy through plasma electrolytic oxidation and aerosol deposition duplex treatment. **Surface & Coatings Technology**. p. 82-87. 2013.

ROZIC, L.j. et al. Fractal approach to surface roughness of TiO₂/WO₃ coatings formed by plasma electrolytic oxidation process. **Thin Solid Films**. p. 112-116. 2013

SAHU, RAMESH CHANDRA; PATEL, RAJ KISHORE; RAY, BANKIM CHANDRA. Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle. **Journal of Hazardous Materials**. V. 179, p. 28–34. 2010a

SAHU, Ramesh Chandra; PATEL, Rajkishore; RAY, Bankim Chandra. Utilization of activated CO₂-neutralized red mud for removal of arsenate from aqueous solutions. **Journal Of Hazardous Materials**. p. 1007-1013. 2010b

SAHU, M. K. et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution by acid activated red mud. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. 2013.

SAMAL, S.; RAY, A. K.; BANDOPADHYAY, A. Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India — A review. **International Journal of Mineral Processing**. V. 118, p. 43–55. 2013

SAMAL, Sneha; RAY, Ajoy K.; BANDOPADHYAY, Amitava. Characterization and microstructure observation of sintered red mudfly ash mixtures at various elevated temperature. **Journal Of Cleaner Production**. p. 368-376. 2015.

SAMOUHOS, M. et al. Greek “red mud” residue: A study of microwave reductive roasting followed by magnetic separation for a metallic iron recovery process. **Journal of Hazardous Materials**. V. 254– 255, p. 193– 205. 2013.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C. DE; DUTRA, A. J. BAUXITA. **Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia (CETEM)**. Rio de Janeiro. p. 311 – 337. 2008.

SANIGER, José M. Al-O infrared vibrational frequencies of γ -alumina. **Materials Letters**. v. 22, p.109-113, jan. 1995.

SANTOS, P. Souza; SANTOS, H. Souza; TOLEDO, S.P. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. **Materials Research**. v. 3, n. 4, p.104-114, nov. 2000.

SAPUTRA, E. et al. Red mud and fly ash supported Co catalysts for phenol oxidation. Red mud and fly ash supported Co catalysts for phenol oxidation. **Catalysis Today**. v. 190, p. 68– 72. 2012.

SARBISHEI, Sahand et al. Study plasma electrolytic oxidation process and characterization of coatings formed in an alumina nanoparticle suspension. **Vacuum**. v. 108, p.12-19, 2014.

SATAPATHY, Alok et al. Characterization of Plasma Sprayed Pure Red Mud Coatings: An Analysis. **American Chemical Science Journal**. p. 151-163. 2013.

SHIRZAD-SIBONI, Mehdi et al. Removal of acid blue 113 and reactive black 5 dye from aqueous solutions by activated red mud. **Journal of Industrial And Engineering Chemistry**. p. 10-12. 2013.

SHOKRI, B.; FIROUZJAH, M. A; HOSSEINI, S. I..FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by Metal organic-based PECVD. [s.d].

SI, C.; MA, Y.; LIN. C. Red mud as a carbon sink: Variability, affecting factors and environmental significance. **Journal of Hazardous Materials**. v. 244– 245, p. 54– 59. 2013.

SIKORA, Mariana de Souza. Investigação do mecanismo de formação de filmes porosos de TiO_2 obtidos por anodização galvanostática. 2011. 212 f. Teses (Doutorado) – Curso de Ciências. 2011.

SILVA FILHO, E. B. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**. v. 12, n. 2, p. 322 – 338. 2007.

SILVA FILHO, Ernesto Batista da et al. Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis. **Quimica Nova**. p. 985-989. 2008.

SKOOG, D. A.; HOLLER F. J.; NIEMAN T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.

SMICIKLAS, I. et al. The influence of citrate anion on Ni(II) removal by raw red mud from aluminum industry. **Chemical Engineering Journal**. v. 214, p. 327–335. 2013.

SMITH, Brian C. **Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy**. 2. ed. Boca Raton,: Taylor & Francis Group, 2011. 198 p.

SMILJANIC, S. et al. Rinsed and thermally treated red mud sorbents for aqueous Ni²⁺ ions. **Chemical Engineering Journal**. v.162, p. 75–83. 2010.

SNEFF, L. et al. Influence of red mud addition on rheological behavior and hardened properties of mortars. **Construction And Building Materials**. p. 84-91. 2014.

SÓ FÍSICA. Correntes de Foucault. Disponível em: <<http://www.sofisica.com.br/conteudos/Eletromagnetismo/InducaoMagnetica/correntedefoucault.php>>. Acesso em: 10 mar. 2015.

SOFRÁ, F.; BOGER, D. V. Environmental rheology for waste minimisation in the minerals industry. **Chemical Engineering Journal**. v. 86, p. 319–330. 2002.

SOTTOVIA, Livia et al. Thin Films Produced on 5052 Aluminum Alloy by Plasma Electrolytic Oxydation with Red Mud-containing Electrolytes. **Materials Research**. São Carlos, dez. 2014.

SOUZA, Kellie Provazi de. **A influência do Ferro e do óxido de Cério sobre a condutividade elétrica e a resistência à corrosão do Alumínio Anodizado**. 2006. 110 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

SOUZA, K. C. de et al. Adsorption of reactive dye on seawater-neutralised bauxite refinery residue. **Journal Of Colloid And Interface Science**, n. 396, p.210-214, 2013a

SOUZA, K. Cr de; ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T. da. Adsorção Do Corante Reativo Azul 19 Em Solução Aquosa Por Lama Vermelha Tratada Quimicamente Com Peróxido De Hidrogênio. **Quim. Nova**, v. 5, n. 36, p.651-656, 2013b.

SOUZA, A. D.V. et al. Characterization of aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) for use as a porogenic agent in castable ceramics. **Journal Of The European Ceramic Society**. 2014.

SRINIVASAN, P. Bala et al. Effect of current density on the microstructure and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy. **Applied Surface Science**. p. 4212-4218. 2009.

SUGARUS (Org.). **Eddy Current Technology**. Disponível em: <<http://www.suragus.com/en/company/eddy-current-testing-technology>>. Acesso em: 17 abr. 2015.

SUSHIL, S., BATRA, V.S., 2008 apud LIU, Y.; NAIDU, R.; MING, H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. **Geoderma**. v. 163, p. 1–12. 2011.

SUTAR, Harekrushna et al. Morphology and solid particle erosion wear behavior of red mud composite coatings. **Natural Science**. p. 832-838. 2012.

SUTAR, Harekrushna et al. Tribological Aspects of Thermally Sprayed Red Mud-Fly Ash and Red Mud-Al Coatings on Mild. **American Chemical Science Journal**. p. 1014-1031. 2014.

SUTAR, Harekrushna et al. Friction and Wear Behaviour of Plasma Sprayed Fly Ash Added Red Mud Coatings. **Physical Science International Journal**. p. 61-73. 2015.

TAILINGS.INFO. **Dry Stacking of Tailings (Filtered Tailings)**. Disponível em: <<http://www.tailings.info/disposal/drystack.htm>>. Acesso em: 24 mar. 2015.

TAMOTIA, S. K. Management of Red Mud. **Processing of Fines**. 2000.

TARTE, P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra. **Spectrochimica**. v. 28^a, p. 127-143. 1967.

TEIXEIRA, I. F. Carbon deposition and oxidation using the waste red mud: A route to store, transport and use offshore gas lost in petroleum exploration. **Fuel**. 2014

TICIANELLI, Edson A.; GONZALEZ, Ernesto R. Eletroquímica : princípios e aplicações. São Paulo : Edusp, 2^a Ed. 232 f. 2013.

UNICAMP (Campinas). **Informações Gerais**. Disponível em: <<http://www.ige.unicamp.br/espectrobauxita/informacoes.html>>. Acesso em: 22 maio 2015.

UNIVERSITY OF TARTU. **IR spectrum of Quartz**. Disponível em: <http://tera.chem.ut.ee/IR_spectra/index.php?option=com_content&view=article&id=116&Itemid=84>. Acesso em: 25 abr. 2015.

VAN, T.B.; BROWN, S.D.; WIRTZ, G.P., 1977 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, *Surface and Coating Technology*, v.122, p.73-93, 1999.

VASCONCELOS, Daniela C.I.; NUNES, Eduardo H.m.; VASCONCELOS, Wander L. AES and FTIR characterization of sol-gel alumina films. **Journal Of Non-crystalline Solids**. v. 358, p.1374-1379, abr. 2012.

VEECO Instruments Inc.. DEKTAK 150 SURFACE PROFILER. USER'S MANUAL. 2007.

VESES, A. et al. Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an auger reactor using low cost materials. **Fuel**. v. 141, p. 17–22. 2015.

VICTOR AVIATION. **Eddy Current Electromagnetic Induction**. Disponível em: <http://www.victor-aviation.com/Eddy_Current_Non_Destructive_Testing.php>. Acesso em: 10 abr. 2015.

VRUBLEVSKY, I. et al. Effect of anodizing voltage on the sorption of water molecules on porous alumina. **Applied Surface Science**. v. 258, p.5394-5398, 2012.

WANG, Yunlong et al. Influence of treating frequency on microstructure and properties of Al₂O₃ coating on 304 stainless steel by cathodic plasma electrolytic deposition. **Applied Surface Science**. p. 8836-8840. 2009.

WANG, Q.; LUAN, Z.; WEI, N.; LI, J.; LIU, C.; 2009 apud LIU, Y.; NAIDU, R.; MING, H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. **Geoderma**. v. 163, p. 1–12. 2011.

WANG, W.I; PRANOLO, Y.; CHENG, C. Y. Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA. **Separation and Purification Technology**. v. 108, p. 96–102. 2013.

WANG, L. et al. Plasma electrolytic oxidation coatings in KOH electrolyte and its discharge characteristics. **Journal Of Alloys And Compounds**. p. 27-31. 2014.

YADAV, V. S. et al. Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud. **Journal of Hazardous Materials**. v. 176, p. 1044–1050. 2010

- YAO, Y. et al. Characterization on a cementitious material composed of red mud and coal industry byproducts. **Construction and Building Materials**. v. 47, p. 496–501. 2013.
- YE, N. et al. Synthesis and Characterization of Geopolymer from Bayer Red Mud with Thermal Pretreatment. **J. Am. Ceram. Soc.** v.97, n. 5, p. 1652–1660. 2014.
- YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, Surface and Coating Technology, v.122, p.73-93, 1999.
- YEROKHIN, A.L. et al. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v. 36, p. 2110–2120. 2003.
- YU, Z. et al. Red-mud treatment using oxalic acid by UV irradiation assistance. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**. v. 22, p. 456-460. 2012.
- ZHAO, Y. Influence of sintering temperature on orthophosphate and pyrophosphate removal behaviors of red mud granular adsorbents (RMGA). **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v. 394, p. 1–7. 2012.
- ZHANG, Y.; QU, Y.; WU, S.; 2001 apud LIU, Y.; NAIDU, R.; MING, H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. **Geoderma**. v. 163, p. 1–12. 2011
- ZHANG, L.; ZHANG, H.; GUO, W.; TIAN, Y. Removal of malachite green and crystal violet cationic dyes from aqueous solution using activated sintering process red mud. **Applied Clay Science**. v. 93-94, p. 85–93. 2014.
- ZHANG, M. et al. Synthesis factors affecting mechanical properties, microstructure, and chemical composition of red mud–fly ash based geopolymers. **Fuel**. v. 134, p. 315–325. 2014.
- ZHIRONG, L.; HUANJIA, X.G; SHAOQI, Z. Adsorption behavior of U(VI)/Th(IV) by acid-leached red mud: A comparative study. **Korean J. Chem. Eng.** v. 30, n. 5, p. 1091-1096. 2013.

9 APÊNDICE A: Ligas de alumínio

Os números das ligas, definidos pela *Aluminum Association*, designam seus constituintes e variações, sendo sempre compostos por quatro dígitos.

Para as ligas trabalháveis, o primeiro dígito informa o principal constituinte da liga; o segundo, variações da liga inicial, no caso das ligas 1xxx, deve indicar impurezas ou elementos da liga. O número 0 indica que o alumínio não é ligado, e os números de 1 a 9 indicam que ocorreram mudanças da liga original.

O terceiro e o quarto indicam especificações do componente da liga (ABNT, 2006; ALUMINUM ASSOCIATION, 1998; OLIVEIRA, 2010). Para as ligas fundidas, o quarto dígito é separado dos demais números por um ponto e varia de 0 a 2, sendo, xxx.0 de peças fundidas, xxx.1, de lingotes e xxx.2, de lingotes a partir de alumínio primário (ABNT, 2006).

A classificação das ligas é listada abaixo, junto os principais elementos de liga e aplicações (ABNT, 2006; ALUMINUM ASSOCIATION, 1998):

- Série 1xxx: o principal elemento da liga é alumínio, sendo aplicada química e eletricamente;
- Séries 2xxx e 2xx.x: o principal elemento da liga é cobre, sendo aplicadas em aeronaves e transportes;
- Séries 3xxx e 3xx.x: o principal elemento da liga é manganês, sendo, a série 3xxx, aplicada em condutividade térmica e embalagens; e a série 3xx.x, aplicada em automóveis, pistões, bombas;
- Séries 4xxx e 4xx.x: o principal elemento da liga é silício, sendo, a série 4xxx aplicada em pistões de aeronaves; e a série 4xx.x tendo aplicação marítima, odontológica e arquitetônica;
- Séries 5xxx e 5xx.x: o principal elemento da liga é magnésio, sendo, a série 5xxx aplicada em construção, automóveis e indústria naval; e a série 5xx.x em utensílios de cozinha, aeronaves e rodovias;
- Série 6xxx: os principais elementos da liga são magnésio e silício, sendo aplicada em construção, automóveis e aplicações marítimas;
- Séries 7xxx e 7xx.x: o principal elemento da liga é zinco; sendo, a série 7xxx, aplicada em aeronaves e automóveis; e a série 7xx.x, aplicada em móveis, equipamentos de mineração, escritório e jardinagem;

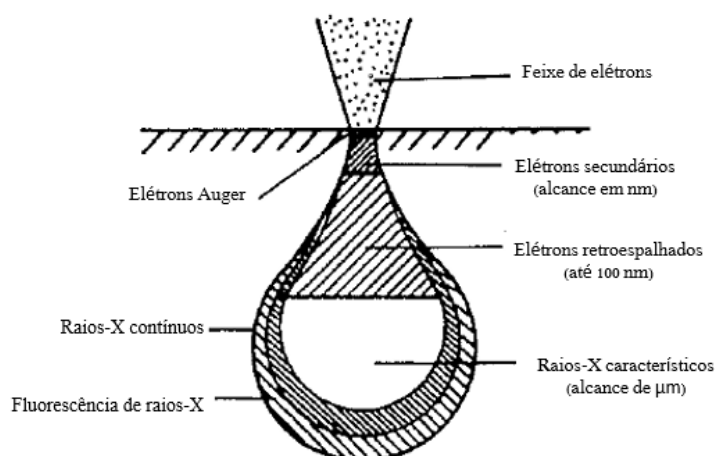
- Séries 8xxx e 8xx.x: outros elementos principais, sendo aplicada em rolamentos, aplicações elétricas e aeronaves.

10 APÊNDICE B: Técnicas de caracterização

10.1. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Dispersão de Energia

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para a análise da morfologia de superfícies e a espectrometria de dispersão de energia (EDS), acoplada ao MEV, é utilizada para a análise elementar da amostra, fornecendo dados semi-quantitativos. O MEV tem a capacidade de ampliação de 10 a 1000000 de vezes, muito maior que a ampliação de um microscópio óptico que tem sua resolução comprometida devido ao efeito da difração ser da mesma grandeza que o comprimento de onda da luz. O MEV se baseia na dualidade onda-partícula, em que o elétron pode se comportar ora de forma corpuscular e ora de forma ondulatória, como uma onda possui comprimento de onda muito menor que a da luz, resolvendo o problema de difração. Assim, o MEV possui maior profundidade de foco e maior resolução que um microscópio óptico (JEOL, [s.d]; SKOOG *et al.*, 2002).

O funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura se baseia na interação de um feixe de elétrons incidentes em uma amostra. O feixe de elétrons que sai do canhão, é produzido por um filamento de tungstênio (catodo) e acelerado por um anodo. Esse feixe passa pelas lentes condensadoras, que regulam o volume de elétrons que seguem para a lente objetiva, onde a dimensão do feixe que chega à amostra é regulada. Quando um feixe de elétrons incide sobre uma superfície, os elétrons podem ser transmitidos, absorvidos ou sofrer várias interações com esta, gerando raios-X, catodoluminescência, força eletromotriz, elétrons secundários, elétrons retroespalhados e elétrons Auger, dependendo do local que é atingido (Figura B.1), e cada sinal da interação é utilizado para obter um tipo de informação (JEOL, [s.d]).

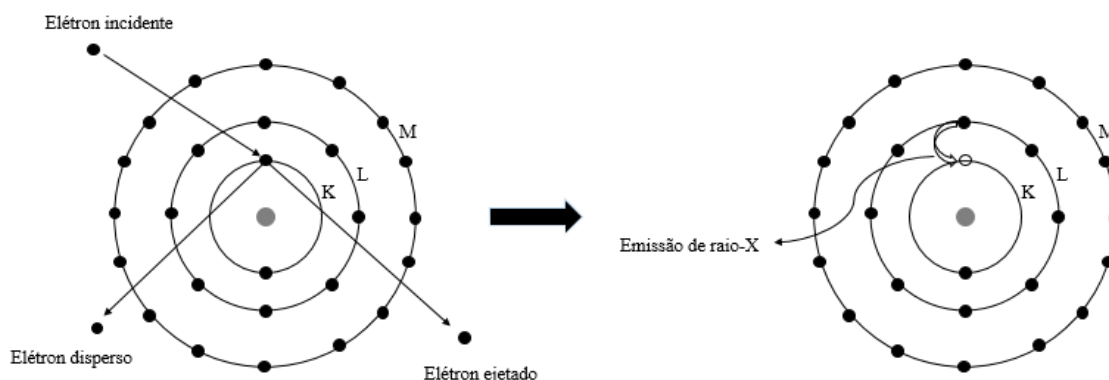
Figura B.1: Locais onde os sinais são emitidos.

Fonte: Adaptado de ANTONIO, 2010; JEOL, [s.d].

Os elétrons secundários provêm da interação dos elétrons do feixe com elétrons da camada incompleta do átomo que estão fracamente ligados, ocorrendo a ejeção deste. A energia dos elétrons secundários é muito baixa, penetrando pouco na amostra (de 50 a 500 Å), por isso é o sinal que melhor fornece informação sobre a topografia da amostra. Os elétrons retroespalhados sofrem várias colisões para então saírem da amostra, chegando a uma profundidade maior que 1,5 μm . Esses elétrons possuem energia muito mais alta que a dos secundários, conseguindo características mais profundas da amostra. Os elétrons transmitidos permitem a análise de uma parte interna e fina da amostra, já que áreas menos densas tendem a ter um sinal maior. A catodoluminescência de alguns elementos é utilizada para a identificação de impurezas na amostra (JEOL, [s.d]; SKOOG *et al.*, 2002).

Os raios-X característicos fornecem informações sobre a composição química da amostra e são usados na Espectrometria de Dispersão para análise qualitativa das espécies ali presentes, podendo-se analisar pequenas áreas (EDS). Quando o feixe de elétrons incide sobre um elétron interno de um átomo, este provoca a ejeção deste elétron, deixando um espaço vazio na camada, que será preenchido por um elétron de uma camada mais externa. Ao passar para a camada mais interna, esse elétron emite energia na forma de raios-X característicos ou elétron Auger (LENG, 2008). A Figura B.2 ilustra o mecanismo de emissão do raios-X característicos.

Figura B.2: Representação esquemática da emissão de raios-X característico.



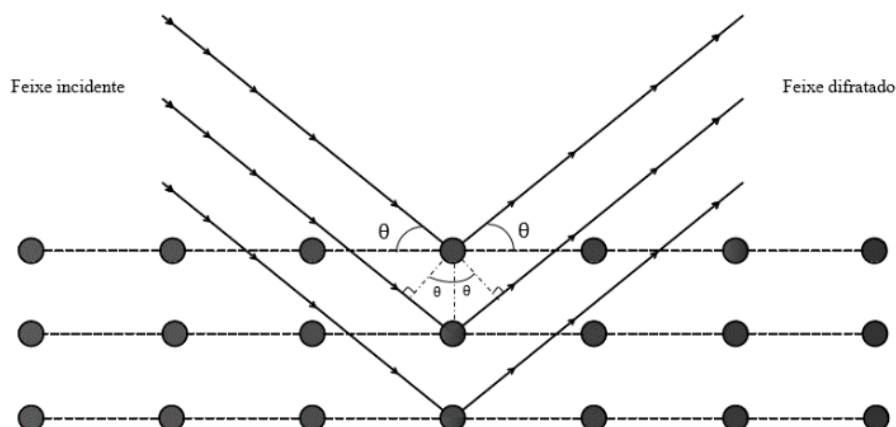
Fonte: Adaptado de LENG, 2008.

10.2. Difratometria de Raios-X

A difração de raios-X é uma técnica de análise utilizada para o conhecimento de estruturas cristalinas das moléculas. É amplamente utilizada pelas áreas científica e industrial, fornecendo informações sobre propriedades metálicas, poliméricas e de substâncias naturais (SKOOG *et al.*, 2002).

Os raios-X são parte da radiação eletromagnética que compreendem o intervalo de 10^{-5} Å a 100 Å (SKOOG *et al.*, 2002). O funcionamento de um difratômetro de raios-X parte do aquecimento de um cátodo ocasionando a emissão de elétrons, que são acelerados em direção a um ânodo. A colisão com o alvo faz com que a energia cinética dos elétrons seja transformada em radiação de raios-X (Radiação de Bremsstrahlung), que começam com comprimento de onda pequeno, chamados de raios-X contínuos. Quando ocorre a maior intensidade, os raios-X são chamados de característicos (LENG, 2008; SKOOG *et al.*, 2002).

A difração dos raios-X é baseada na sobreposição e anulação de ondas, assim quando as ondas estão em fase, múltiplos inteiros de λ , ocorre a interferência construtiva das ondas, e quando estão fora de fase, são múltiplos de frações de λ , ocorrendo interferência destrutiva destas. Ao atingir a superfície de um cristal, parte é refletida e parte passa para camada seguinte e assim sucessivamente, como mostra a Figura B.3, sendo a difração dos raios-X a somatória desses raios refletidos, que depende do espaçamento entre as camadas do cristal e da regularidade deste (LENG, 2008; SKOOG, 2002).

Figura B.3: Raios-X incidentes em uma superfície.

Fonte: Adaptado de LENG, 2008.

Segundo a Equação de Bragg, os raios-X são refletidos de forma construtiva pelo cristal se obedecer a relação da Equação B.1, onde n é um número inteiro e d é a distância interplanar do cristal (LENG, 2008; SKOOG *et al.*, 2002).

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Equação B.1

Após sair do tubo de raios-X, o feixe passa por uma fenda colimadora seguindo então para a amostra, onde é difratada em um feixe convergente seguindo para uma fenda e detector. O difratograma é dado em termos de intensidade de difração na ordenada e a abscissa em 2θ crescente, que é dado entre a projeção do raio incidente e o raio da difração (LENG, 2008).

Para filmes, o ângulo incidente deve ser pequeno para que não atinja o substrato. A análise por 2θ não é contínua, e sim em passos progressivos, portanto o passo não deve ser muito pequeno, pois causaria mudança na posição dos picos e, nem muito grandes, pois acarretaria na omissão de picos (LENG, 2008).

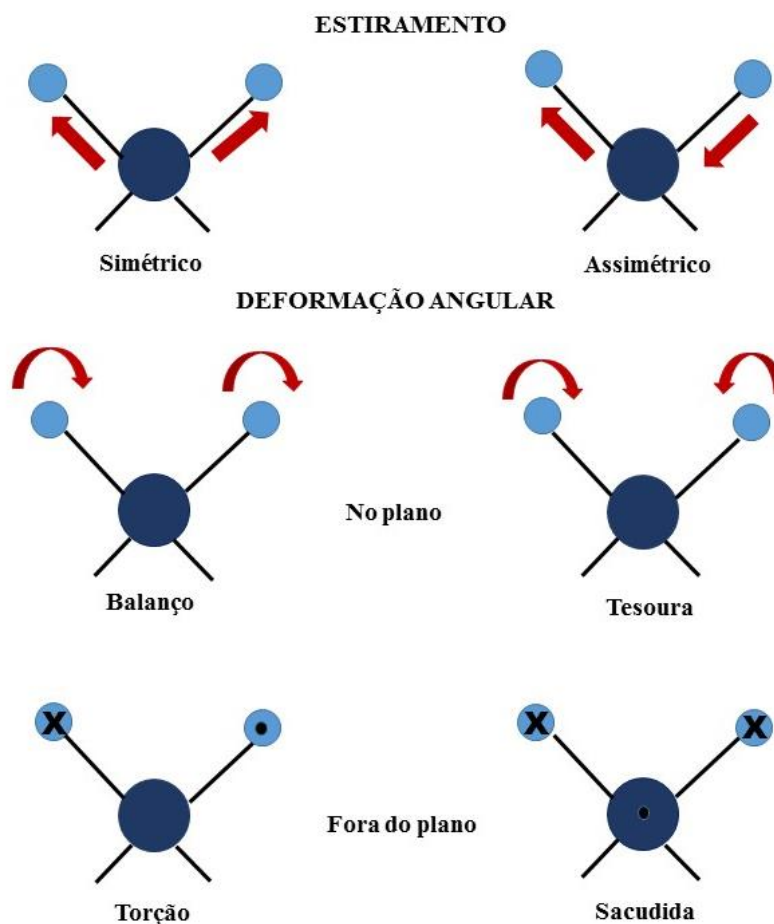
10.3. Espectroscopia de infravermelho

A espectrometria no infravermelho se baseia na absorção da radiação dessa faixa do espectro eletromagnético pelas moléculas, fornecendo informações sobre grupos químicos funcionais presentes em um composto. Pode-se analisar amostras gasosas, líquidas e sólidas.

A radiação do infravermelho compreende a faixa de 12800 a 10 cm^{-1} , sendo que a faixa mais utilizada para análises corresponde a de 4000 a 670 cm^{-1} (SKOOG, 2002). O efeito da incidência da radiação eletromagnética em uma superfície depende da energia associada a essa onda.

A absorção da energia pela molécula é dada quando ocorre a transição de elétrons de uma camada menos energética para uma mais energética, porém a energia associada à região do infravermelho não é suficiente para causar transições eletrônicas, mas é suficiente para causar vibrações e rotações nas moléculas (BARBOSA, 2007). Assim, a absorção no infravermelho ocorre quando há mudança no momento dipolo e também quando a frequência da radiação coincide com a frequência natural da molécula (BARBOSA, 2007; SKOOG, 2002). Por isso, moléculas homonucleares não podem ser analisadas por infravermelho já que não sofrem mudança no momento dipolo (SKOOG, 2002).

A forma de vibração depende da massa dos átomos e da força de ligação entre eles (BARBOSA, 2007), pode ser de estiramento (simétrico e assimétrico), ou de deformação angular (balanço, tesoura, sacudida e torção), podendo ocorrer no plano ou fora dele, como mostra a Figura B.4 (SKOOG, 2002).

Figura B.4: Formas de vibrações de moléculas no infravermelho.

Fonte: Adaptado de RANGEL, 2008.

O espectro do infravermelho é apresentado na abscissa como porcentagem da transmitância ou absorbância, sendo que essas medidas são opostas. A absorbância pode ser descrita pela Equação B.2 (SMITH, 2011).

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

Equação B.2

Onde A é a absorbância, I_0 é a intensidade do *background* e I é a intensidade da amostra. A absorbância é proporcional à concentração, podendo ser usada para análises quantitativas.

O método de transmissão é o mais utilizado, onde o feixe atravessa a amostra. Parte dessa radiação será absorvida e outra transmitida. A transmitância pode ser descrita pela Equação B.3, onde %T é a transmitância, I é a intensidade da amostra e I_0 é a intensidade do *background*. Porém, ela não é proporcional à concentração, podendo ser utilizada apenas qualitativamente (SMITH, 2011).

$$\%T = 100 \cdot \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad \text{Equação B.3}$$

Há também a possibilidade de se analisar a amostra por refletância, que se baseia na passagem do feixe de um meio mais denso para outro menos denso. A ordenada é dada pelo número de onda (cm^{-1}), que é uma unidade proporcional a frequência e energia (BARBOSA, 2007).

Instrumentos que usam a transformada de Fourier fornecem dados qualitativos e quantitativos, além de serem mais rápidos e confiáveis que os outros tipos; isto porque possuem menos sistemas ópticos e nenhuma fenda, obtendo-se relações de sinal-ruído melhores (PAVIA *et al.*, 2001; SKOOG, 2002). A transformada de Fourier é um modelo baseado na interpretação matemática da soma de ondas senoidais. Um espectrômetro com transformada de Fourier é capaz de produzir vários interferogramas, separando as várias frequências obtidas, e juntá-los a fim de obter um melhor sinal-ruído, e pode ser descrito como uma função do tempo e sua frequência correspondente, como mostra a Equação B.4 (LENG, 2008).

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad \text{Equação B.4}$$

O equipamento faz antes uma leitura de *background* para remoção de contaminantes como CO_2 e vapor de água, que podem aparecer no espectro e em seguida faz a leitura da amostra, sendo o espectro final a subtração do *background* da amostra (PAVIA *et al.*, 2001; SKOOG, 2002).

Algumas bandas de absorção do infravermelho são mostradas no Quadro A.1, como bandas encontradas para a lama vermelha (CAO *et al.*, 2014; JANKOVIC *et al.*, 2013;

SAHU *et al.*, 2010a; SAHU *et al.*, 2010b; YADAV *et al.*, 2010), que são os compostos de Al, Si e Fe; contaminações que podem ocorrer na análise por infravermelho (BARBOSA, 2007); e também bandas correspondentes a alumina, óxido de zinco e óxido de titânio (ADRAIDER *et al.*, 2013; CHRYSSOU *et al.*, 1997; DJELLOUL *et al.*, 2010; FENG *et al.*, 2010; KHATIBANI *et al.*, 2014; NYQUIST & KAGEL, 2012; OLIVEIRA, 2010; PIETRZYK *et al.*, 2013; SANINGER *et al.*, 1995; SHOKRI, [s.d]; TARTE, 1967; VASCONCELOS *et al.*, 2012; VRUBLEVSKY *et al.*, 2012). As bandas de C=O correspondem a CO₂ da atmosfera, e as bandas de O-H correspondem ao vapor da atmosfera (BARBOSA, 2007).

Quadro B.1: Algumas bandas de absorção no infravermelho e possíveis contaminações no espectro de infravermelho.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Ligação Química ou Composto
3700 – 3100*	O-H*
3650 - 3000	Al-OH Segundo Pietrzyk (2013), as bandas em 3292 e 3080 cm ⁻¹ estão associadas ao O-H da Bohemita.
3140*	O-H* H-O-H*
2300-1600	C=O
2000-1280	O-H
1640*	O-H
1630*	Fe-O*
1500 – 300	Al ₂ O ₃
1490-1470, 1450 e 1410*	C=O*
1420*	C-O A banda em 1425 cm ⁻¹ pode ser ligada a CaCO ₃ ^(a,b)
1350	Al=O
1085	Si-O
1070-1065	Si-O Si-Al-O
1010 - 990*	Si-O* Si-Al-O
1000 – 500	Al-O A banda em 1000 cm ⁻¹ , entre 800 e 700 cm ⁻¹ , e entre 500 e 400 cm ⁻¹ correspondem a AlO ₄ tetraédrica, e as bandas entre 680 e 500 cm ⁻¹ correspondem a AlO ₆ octaédrica; as duas faixas de bandas estariam associadas a alumina gama ^(c,d,e,f) . Segundo Djelloul (2010), as bandas em 640,590 e 455 cm ⁻¹ são associadas à α-Al ₂ O ₃ ; a banda em 720 cm ⁻¹ é associado a alumina gama e encontrada na lama vermelha ^(b) .
870*	C-O
850	Al-O-Al
840	AlO ₄ AlO ₆
800*	C=O O-Si-O* Si-O*

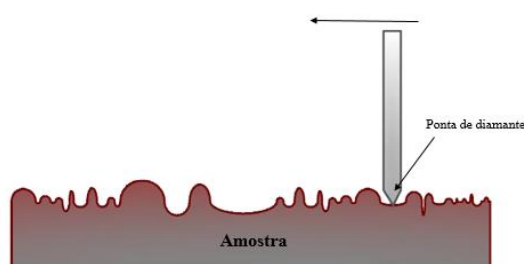
750*	FeO(OH)*
700	TiO ₂
680 e 620*	Al-O
680 – 600*	Si-O-Al Al ₂ O ₄ Al ₂ O ₆
560-450*	Fe-O*
550	MgO
550 – 540*	Si-O-Al*
490	AlO ₄ AlO ₆
480 – 460*	Fe-O * Si-O-Al Si-O
450-300	Zn-O
445	Al-O-Al

^a YADAV *et al.*, 2010; ^b CAO *et al.*, 2014; ^c VASCONCELOS *et al.*, 2012; ^d TARTE, 1967; ^e SANINGER, 1995; ^f VRUBLEVSKY, 2012. * bandas ou compostos encontrados na lama vermelha.

10.4. Perfilometria

O perfilômetro é um equipamento que permite a análise da rugosidade de uma superfície. Uma ponta de diamante toca e varre a amostra (Figura B.5), sendo que a variação das alturas é captada por um sensor junto à ponta do equipamento. Os sinais são transformados e enviados ao computador, e são proporcionais à diferença entre as alturas (OLIVEIRA, 20010).

Figura B.5: Representação esquemática de uma ponta varrendo a amostra.



Fonte: O autor (2015).

A média aritmética (R_a) é o método mais reconhecido de medida de rugosidade, que consiste no desvio aritmético de uma linha média base dentro da faixa de análise escolhida (L). O cálculo de R_a é ilustrado pela Equação B.5 (VEECO, 2007).

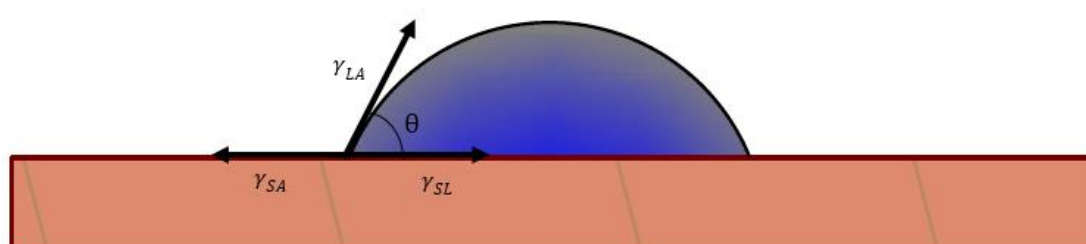
$$R_a = \frac{1}{L} \int_{x=0}^{x=L} |y| dx \quad \text{Equação B.5}$$

Onde, y é a altura em cada ponto x . O cálculo é feito pelo programa vinculado ao perfilômetro.

10.5. Ângulo de contato e Energia de superfície

A molhabilidade de uma superfície por um líquido pode ser estudada através de medidas de ângulo de contato. O ângulo é medido entre o plano da superfície e a tangente da gota do líquido. O ângulo de contato (θ) depende que as tensões superficiais entre as interfaces sólido-líquido (γ_{SL}), líquido-ar (γ_{LA}) e sólido-ar (γ_{SA}) entrem em equilíbrio (Figura B.6) (BURKARTER, 2006; CASSIE, 1948; NUNES, 2008; RANGEL, 2008).

Figura B.6: Tensões atuantes entre um plano e um líquido.



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, 2008 e RANGEL, 2008.

Assim, segundo a equação de Young, o ângulo de contato é o balanço das forças de interações, representada pela Equação B.6, supondo uma superfície homogênea, lisa, plana e não deformável (CASSIE, 1948; NUNES, 2008).

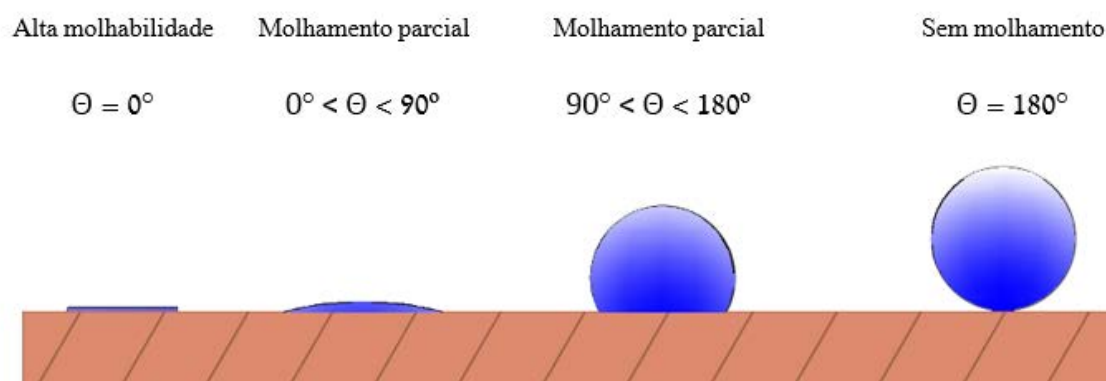
$$\gamma_{LA} \cdot \cos\theta = \gamma_{SA} - \gamma_{SL}$$

Equação B.6

Se γ_{SA} é maior que γ_{SL} , teremos que o ângulo de contato é menor que 90° e se ocorrer o oposto, o cosseno fica negativo e portanto o ângulo é maior que 90° (NUNES, 2008).

Quando ocorre o espalhamento completo, há máxima afinidade com o líquido, no caso da água, diz-se que a superfície é superhidrofílica. A condição para o espalhamento completo é que a energia de interface entre o líquido e o sólido devam ser maiores que a energia de interface entre o líquido e o ar (CASSIE, 1948). Para a água, ângulos menores que 90° são ditos hidrofílicos e maiores que 90° são ditos hidrofóbicos, ocorrendo molhamento parcial. No ângulo de 180° , não ocorre molhamento, não tendo afinidade com o líquido (NUNES, 2008). A Figura B.7 mostra os tipos de molhamentos.

Figura B.7: Interações de molhamento que ocorrem entre o sólido e o líquido.



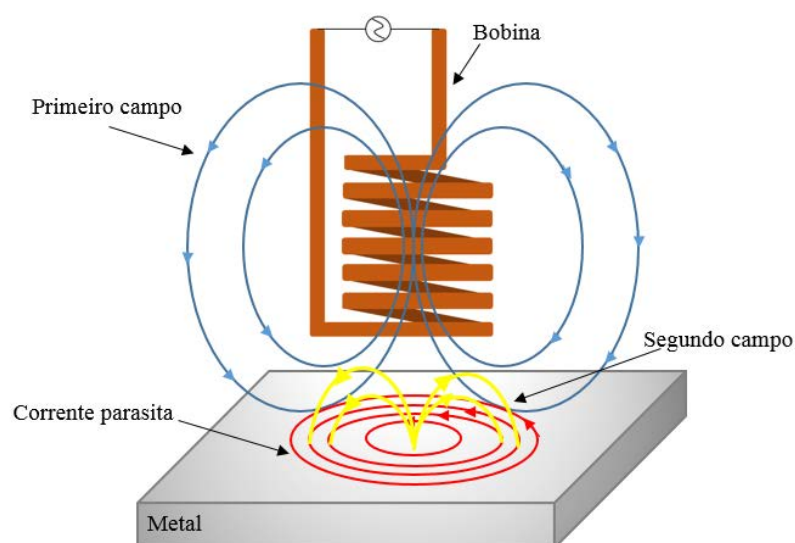
Fonte: Adaptado de BURKARTER, 2006 e OLIVEIRA, 2008.

Átomos e moléculas de um líquido sofrem atração e repulsão entre si, atingindo o equilíbrio em uma posição de menor energia potencial. A energia de superfície foi discutida por Fowkes como a soma de interações polares ou não-dispersivas e apolares ou dispersivas, que mais tarde foram relacionadas através da média geométrica (RANGEL, 2008).

10.6. Corrente parasita

Supondo-se um campo magnético variável, ao colocar uma superfície plana perpendicular a ele, ocorrerá indução eletromagnética, que irá provocar correntes elétricas circulares perpendiculares à indução magnética. Essas correntes são chamadas parasitas ou de Foucault, em homenagem ao físico e astrônomo Jean Bernard Léon Foucault, que estudou esse fenômeno (E-FÍSICA, 2015; SÓ FÍSICA, 2015). A corrente parasita induz um segundo campo magnético, oposto ao primeiro, que afeta a impedância da bobina (SURAGUS, 2015; INNOSPECTION, 2015). Segundo Antonio (2011), qualquer variação no fluxo dessas correntes será percebida pela bobina devido a a modificação na sua impedância. A Figura B.8 ilustra os campos gerados por uma bobina próxima a um metal.

Figura B.8: Campo magnético gerado por uma bobina, provida de corrente alternada, em uma superfície metálica.



Fonte: Adaptado de INNOSPECTION, 2015; SUGARUS, 2015 e VICTOR AVIATION, 2015.

A impedância fornece informação sobre a capacitância e resistividade da amostra, sendo que a penetração da corrente depende da frequência da corrente alternada, condutividade elétrica e permeabilidade magnética da amostra (SUGARUS, 2015).

Segundo a norma ABNT NBR 12610:2010, a sonda do aparelho de medição gera um campo eletromagnético de alta frequência, produzindo correntes parasitas no metal, cuja amplitude e fase são funções da espessura da camada não condutora presente entre o

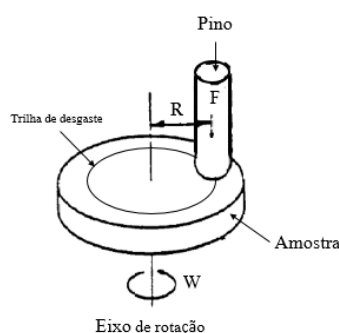
alumínio e suas ligas e a sonda. O fluxo magnético é limitado a área do indutor do campo magnético (INNOSPECTION, 2015).

Quanto mais alta a condutividade do alumínio e suas ligas, menor é a espessura crítica. Superfícies rugosas podem acarretar tanto a erros sistemáticos como aleatórios. Os erros aleatórios podem ser minimizados se feitas várias análises no corpo de prova (ABNT, 2010).

10.7. Ensaio de desgaste mecânico por pino sobre disco

A resistência mecânica pode ser determinada através do ensaio de pino sobre disco. Neste método um pino é posicionado em um plano circular, sendo que um ou outro deve ser giratórios. O pino é geralmente pressionado por uma carga. O desgaste é dado em milímetros cúbicos, podendo-se medir o desgaste através de dimensões lineares ou pela perda de massa, quando a mudança nas dimensões é muito pequena para a medição com precisão. Para a medição em milímetros cúbicos precisa-se conhecer a densidade da amostra, e para a perda de massa, deve-se verificar a massa do pino e da amostra. O desgaste depende de uma série de fatores como a velocidade de rotação, carga aplicada, temperatura ambiente, etc. (ASTM, 2010). A Figura B.9 ilustra o método de desgaste.

Figura B.9: Desenho esquemático do método de desgaste por pino-sobre-disco.

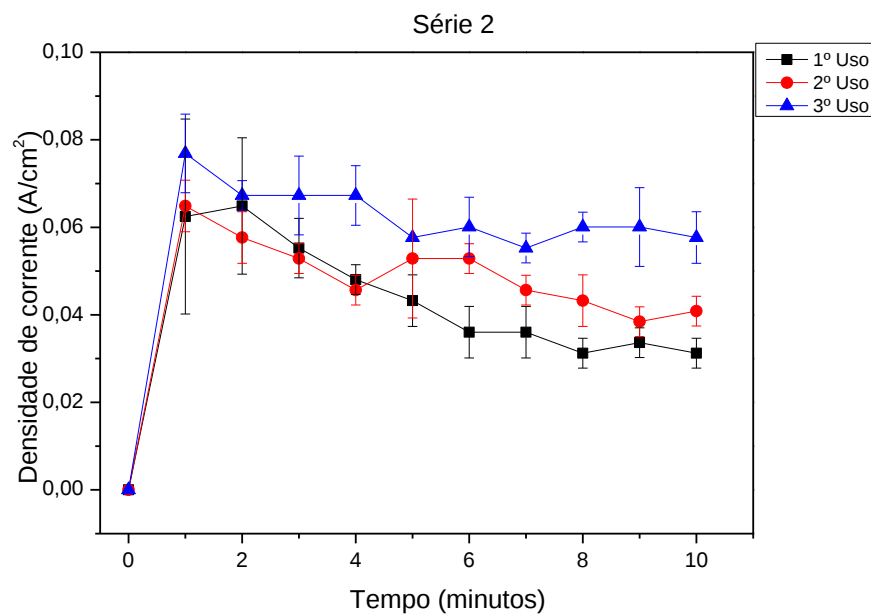


Fonte: Adaptado de ANTONIO, 2011 e ASTM, 2010.

O equipamento geralmente é constituído de uma base giratória acoplada a um motor que deva ser capaz de manter sua velocidade em pelo menos 61% da velocidade nominal do motor, sendo as velocidades entre 60 e 600 rotações por minuto. O equipamento também contém um braço que suporta o pino e a carga. No caso de medição por perda de massa, a balança deve ter precisão de 0,1 mg ou maior. E o pino deve ter de 2 a 10 mm (ASTM, 2010).

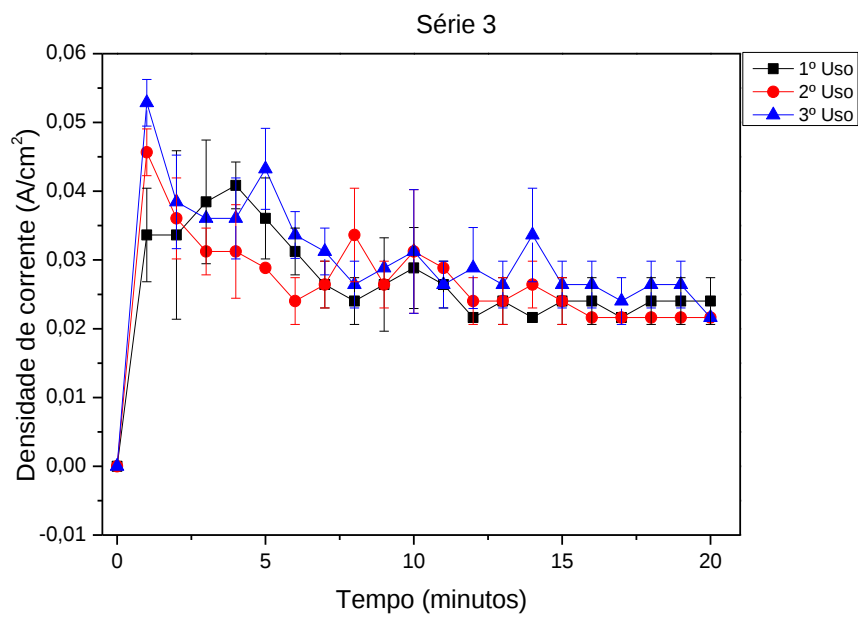
11. APÊNDICE C: Densidade de corrente

Figura C.1: Densidade de corrente da Série 2 para os três usos da solução.

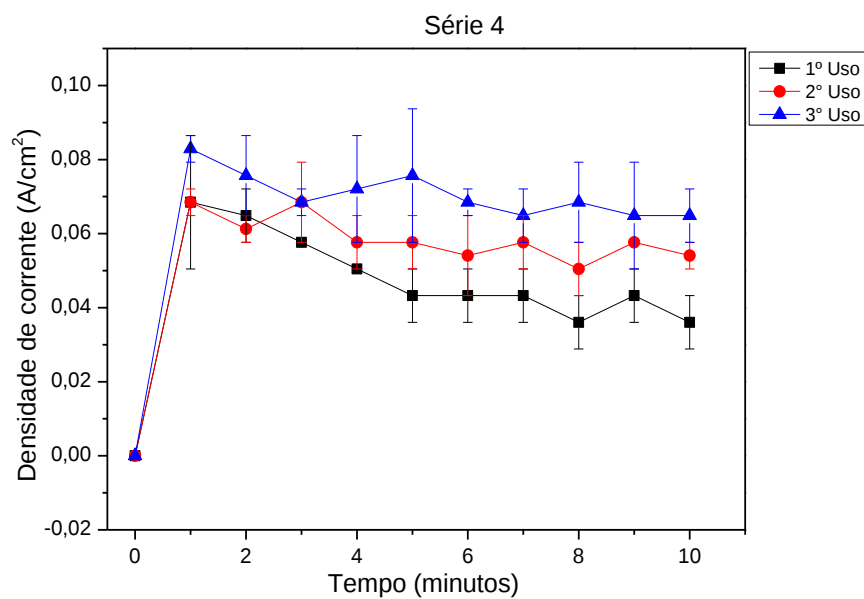


Fonte: O autor (2015).

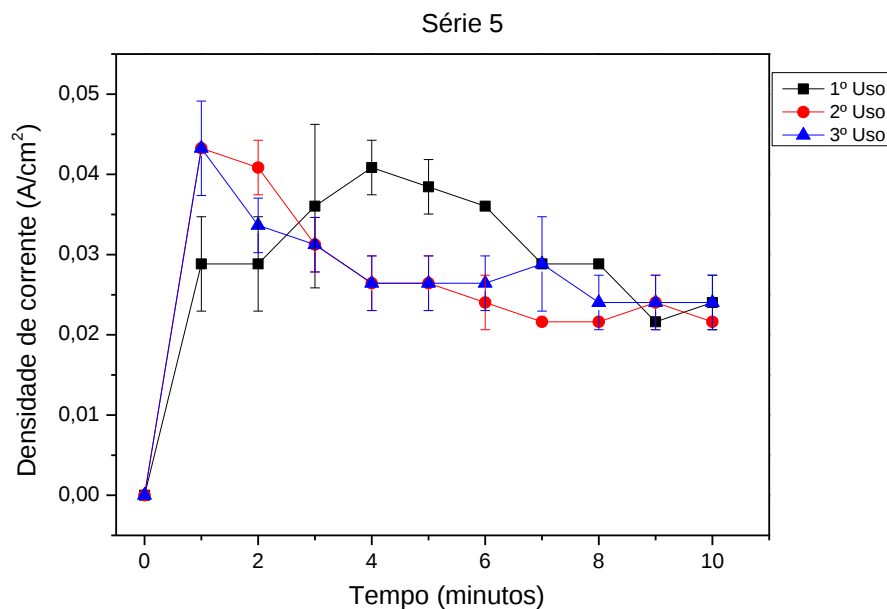
Figura C.2: Densidade de corrente da Série 3 para os três usos da solução.



Fonte: O autor (2015).

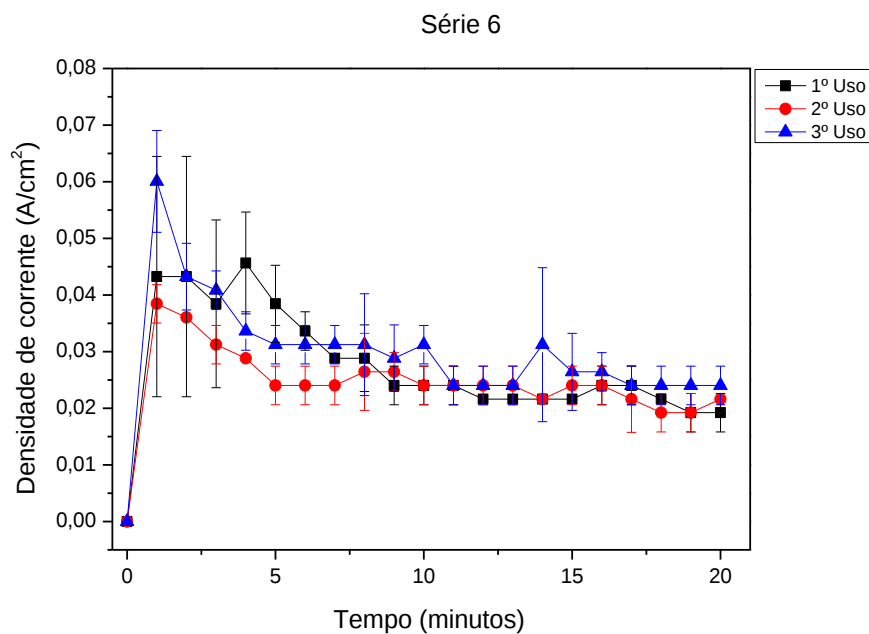
Figura C.3: Densidade de corrente da Série 4 para os três usos da solução.

Fonte: O autor (2015).

Figura C.4: Densidade de corrente da Série 5 para os três usos da solução.

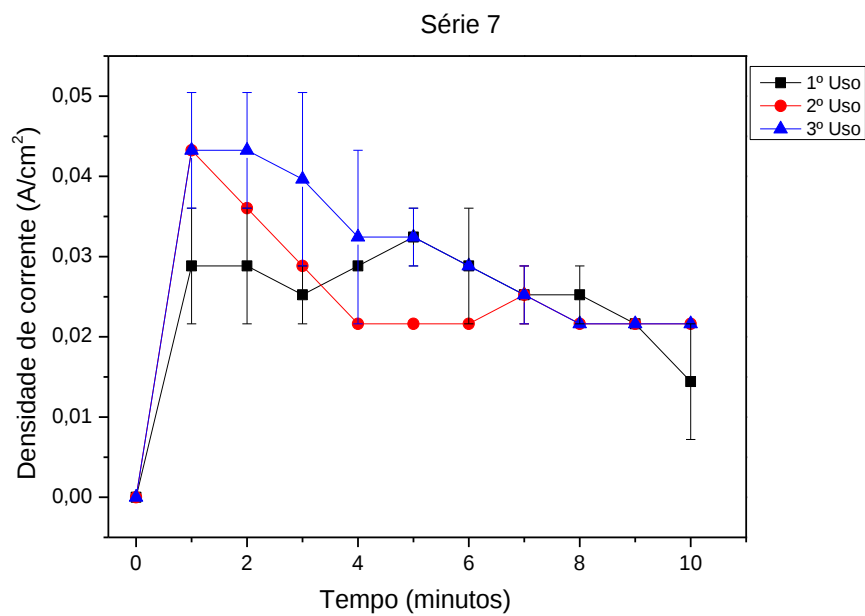
Fonte: O autor (2015).

Figura C.5: Densidade de corrente da Série 6 para os três usos da solução.



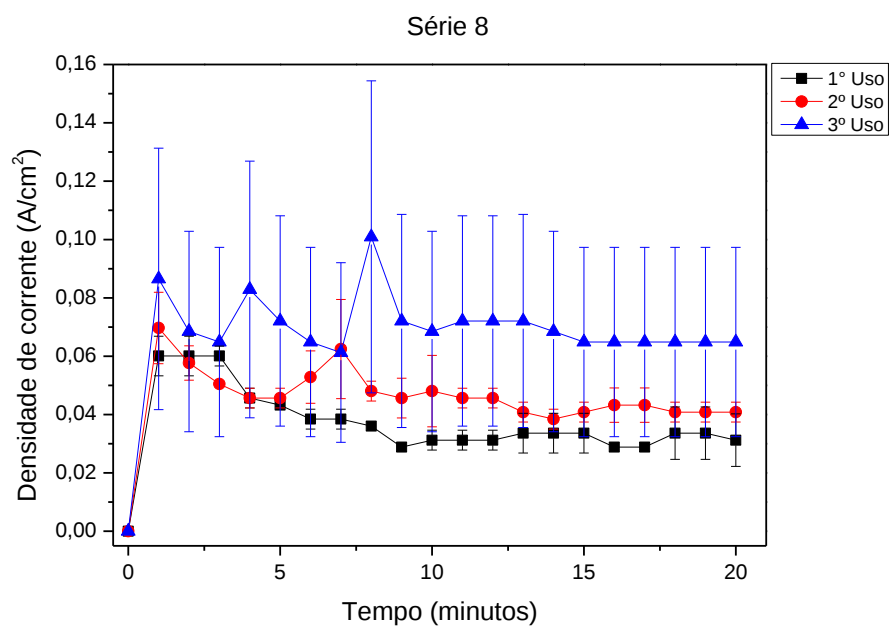
Fonte: O autor (2015).

Figura C.6: Densidade de corrente da Série 7 para os três usos da solução.



Fonte: O autor (2015).

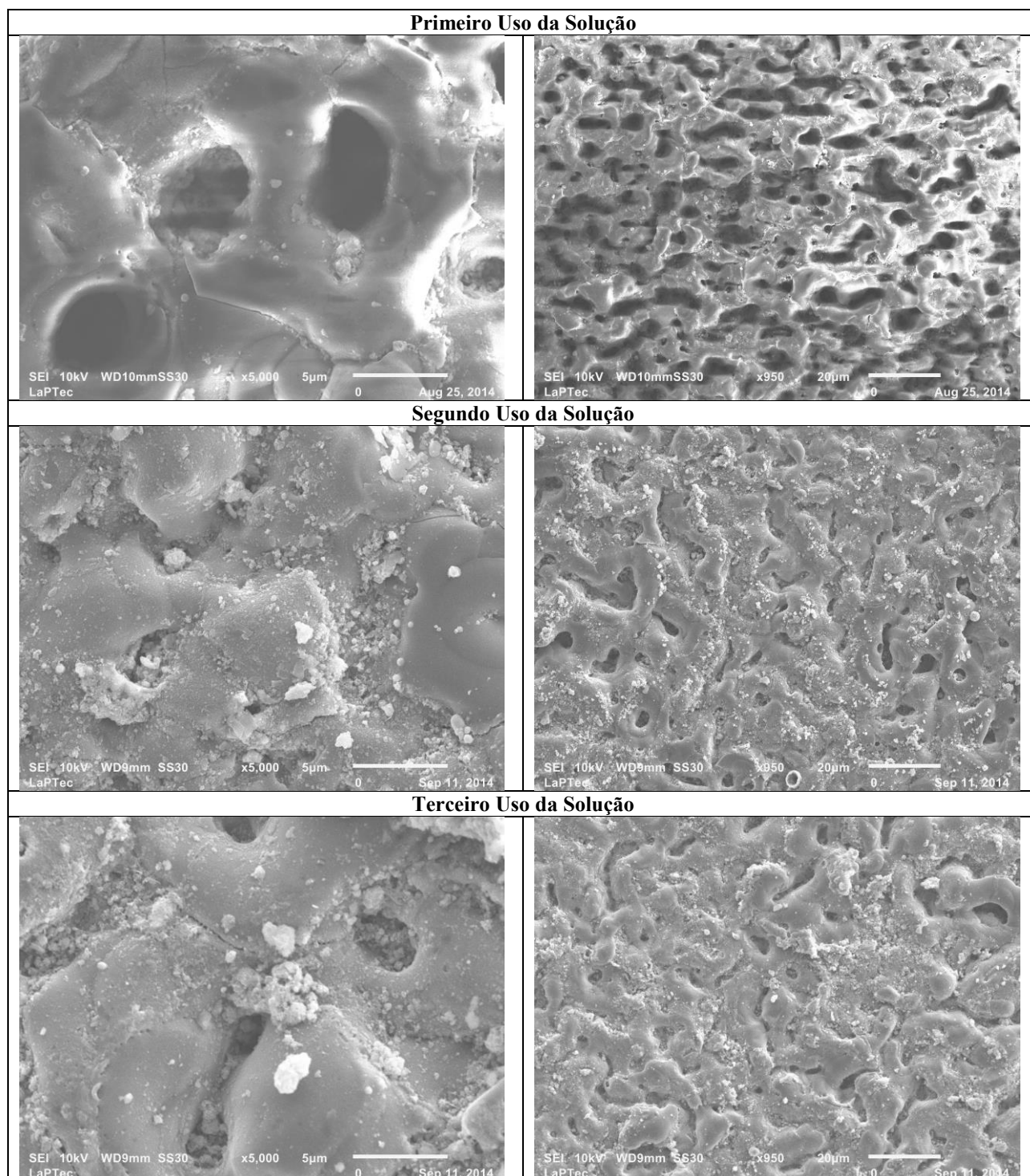
Figura C.7: Densidade de corrente da Série 8 para os três usos da solução.



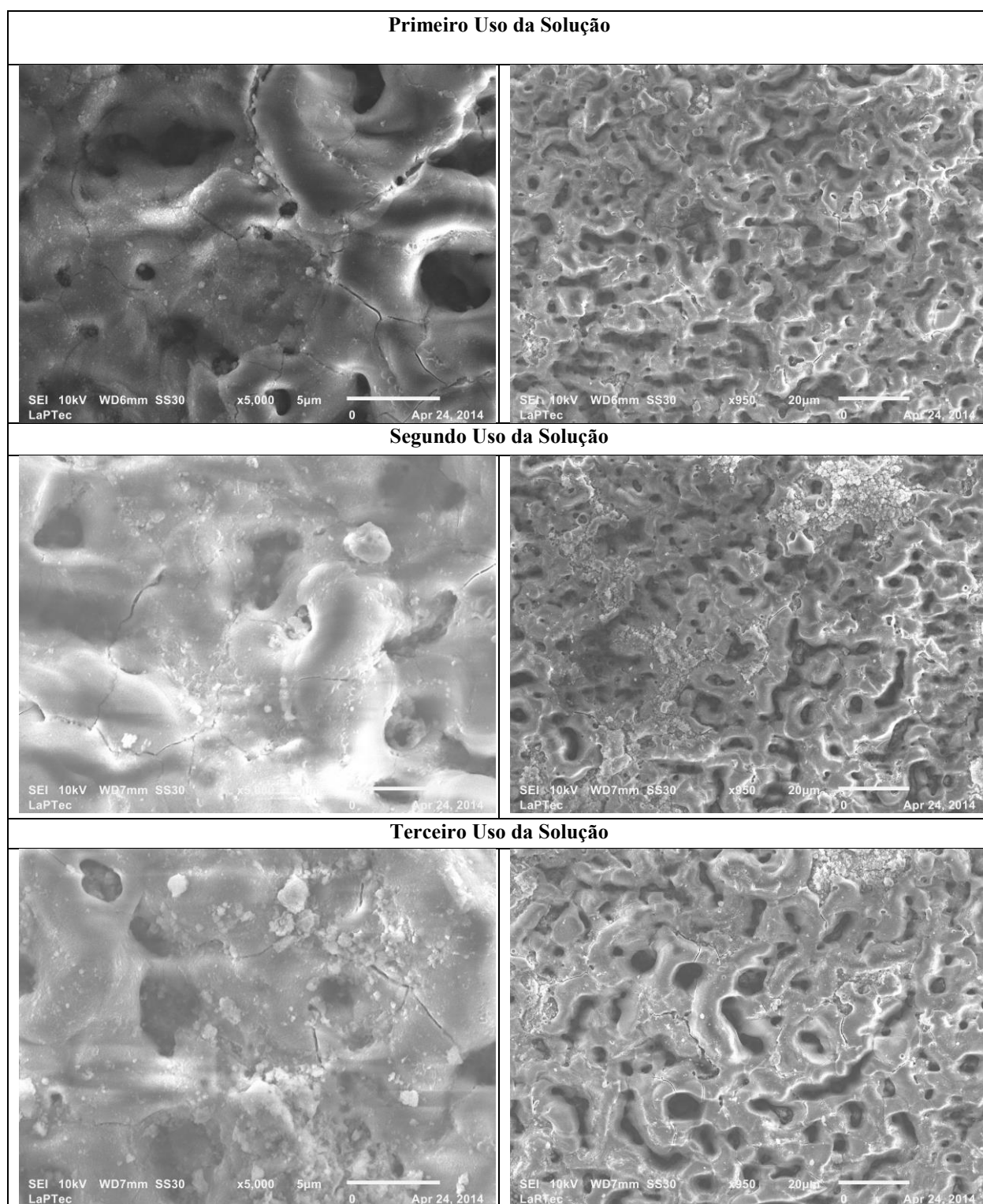
Fonte: O autor (2015).

12. APÊNDICE D: Micrografias dos revestimentos

Figura D.1: Micrografias da Série 2 com aumentos de 5000 e 950 vezes.

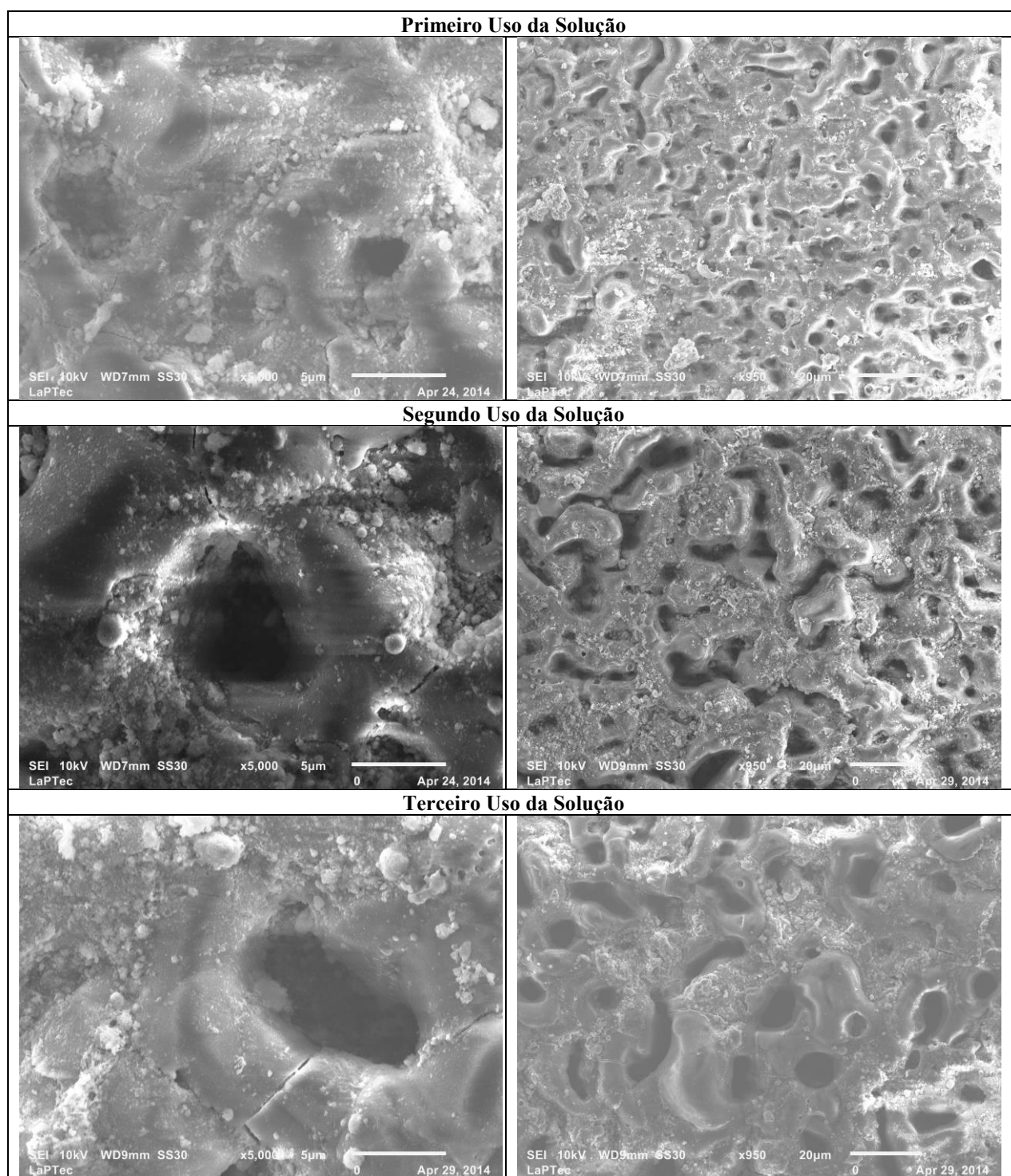


Fonte: O autor (2015).

Figura D.2: Micrografias da Série 3 com aumentos de 5000 e 950 vezes.

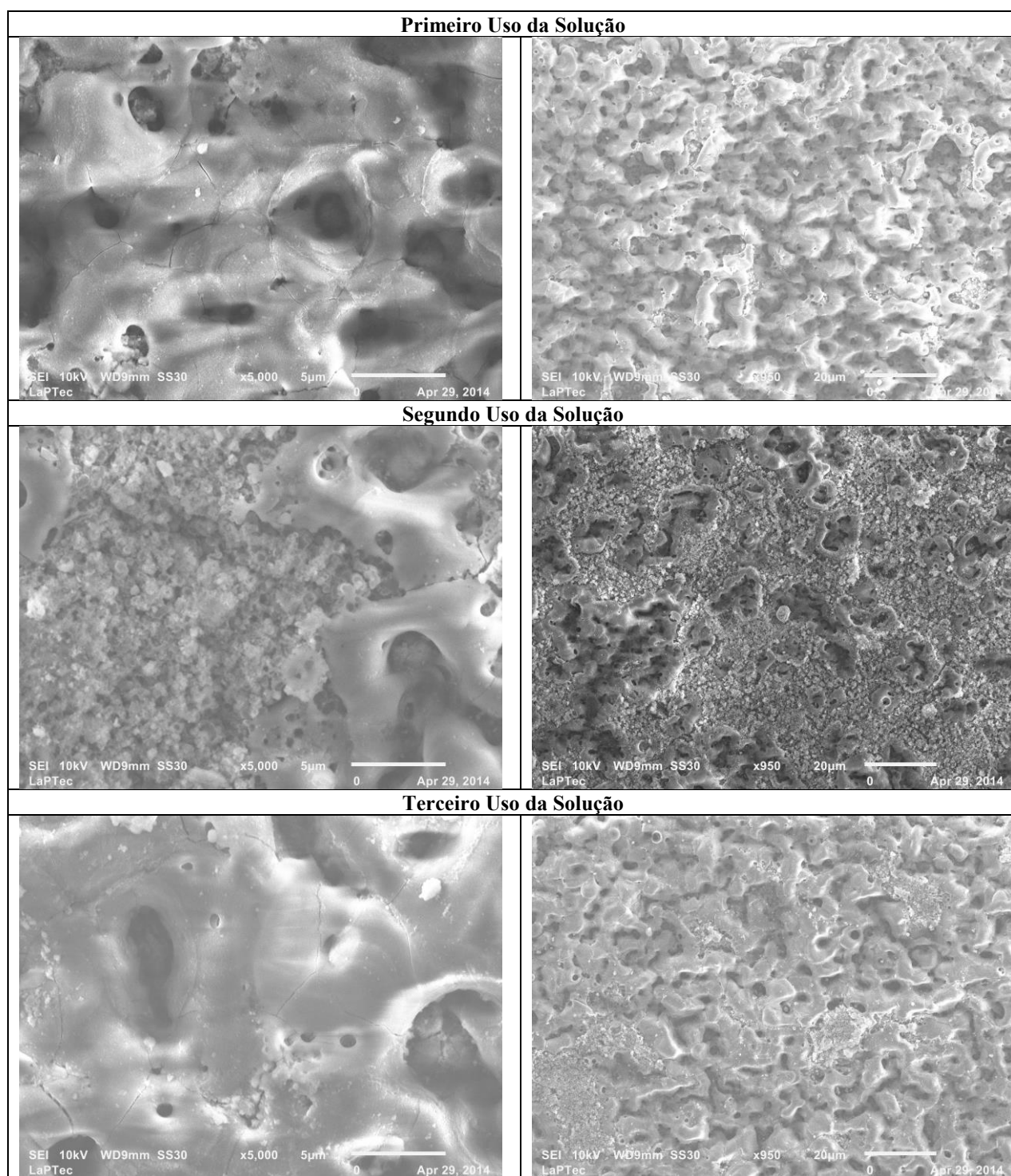
Fonte: O autor (2015).

Figura D.3: Micrografias da Série 4 com aumentos de 5000 e 950 vezes.



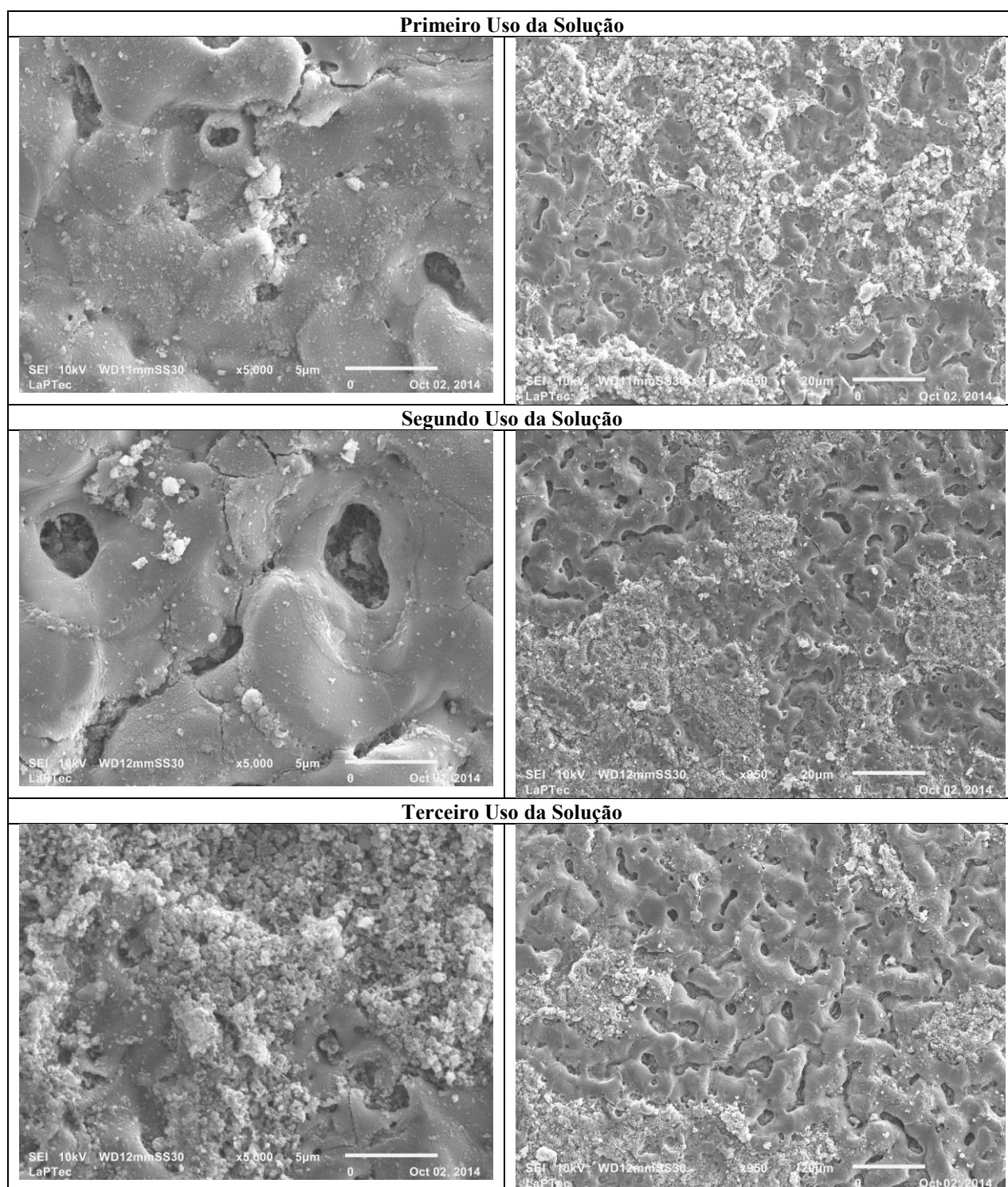
Fonte: O autor (2015).

Figura D.4: Micrografias da Série 5 com aumentos de 5000 e 950 vezes.



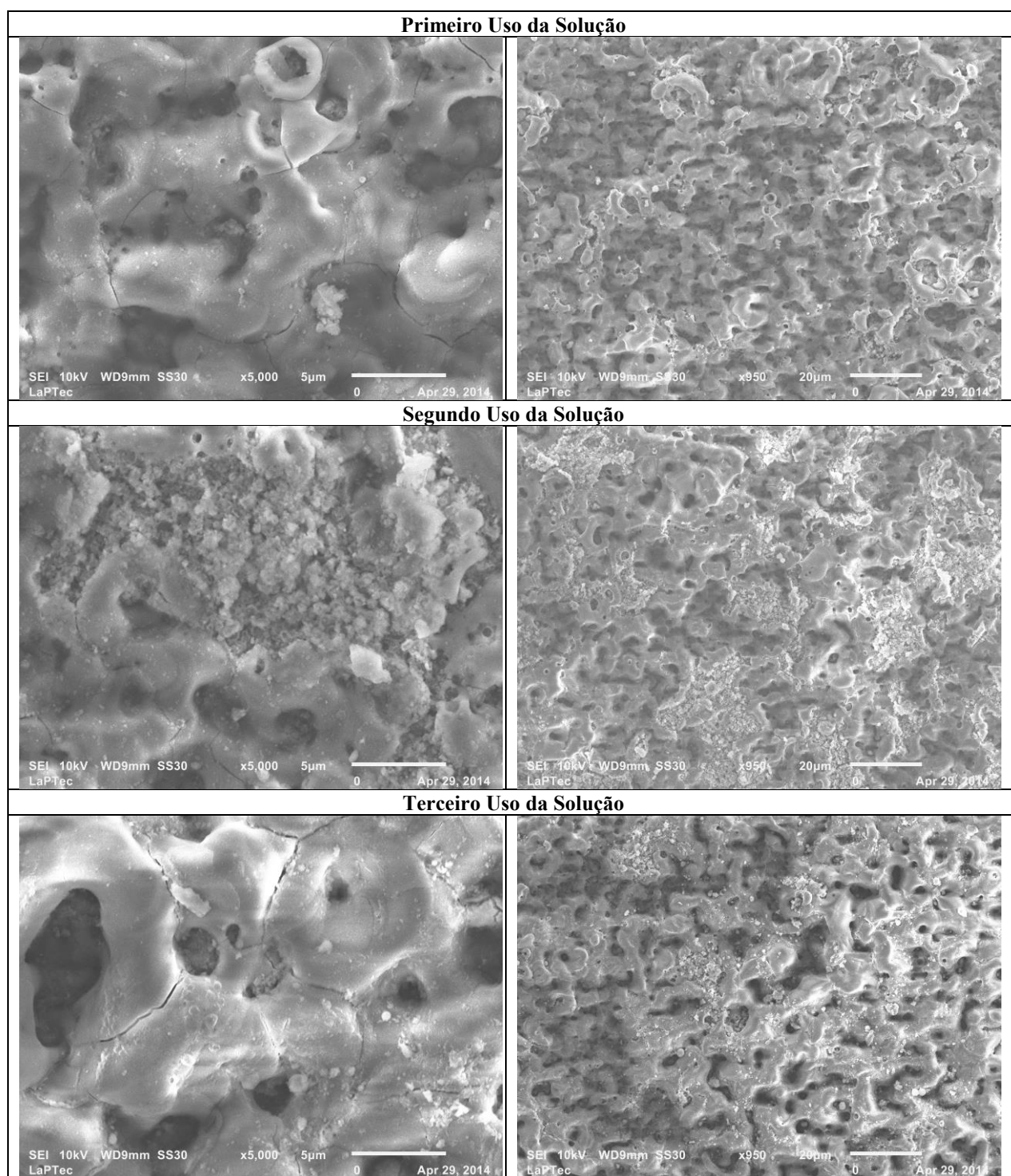
Fonte: O autor (2015).

Figura D.5: Micrografias da Série 6 com aumentos de 5000 e 950 vezes.



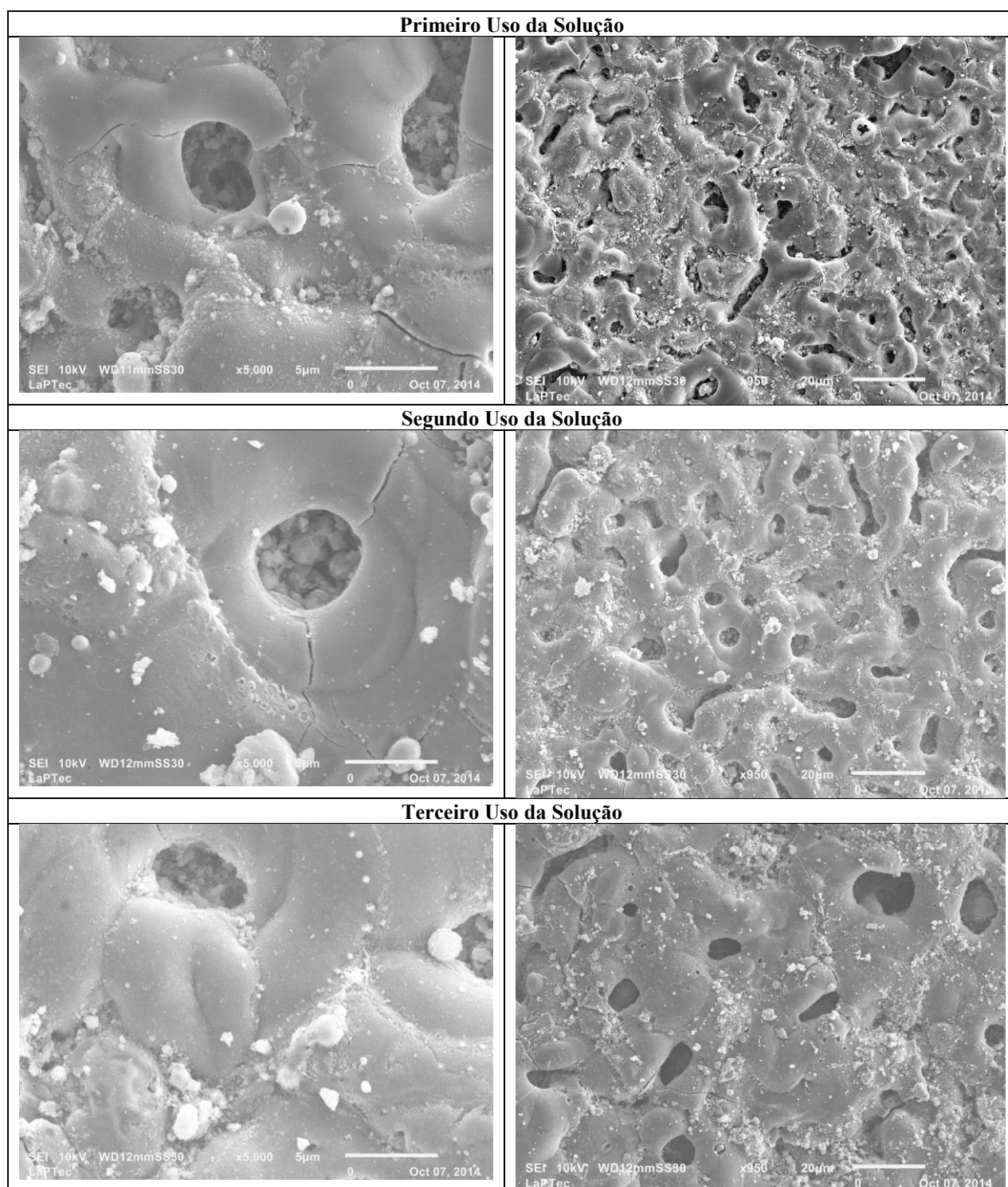
Fonte: O autor (2015).

Figura D.6: Micrografias da Série 7 com aumentos de 5000 e 950 vezes.



Fonte: O autor (2015).

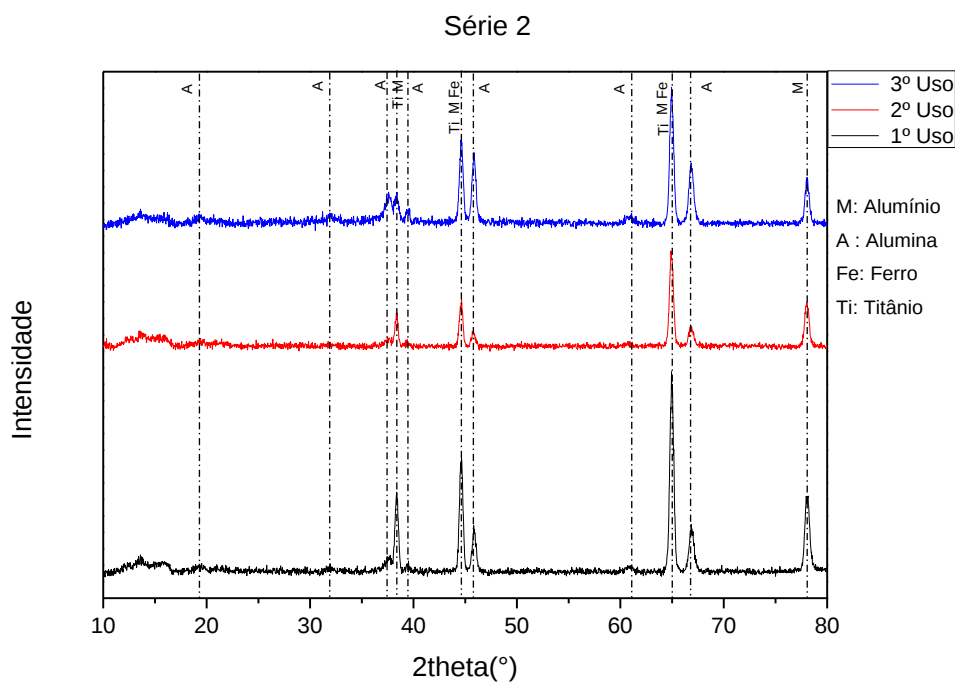
Figura D.7: Micrografias da Série 8 com aumentos de 5000 e 950 vezes.



Fonte: O autor (2015).

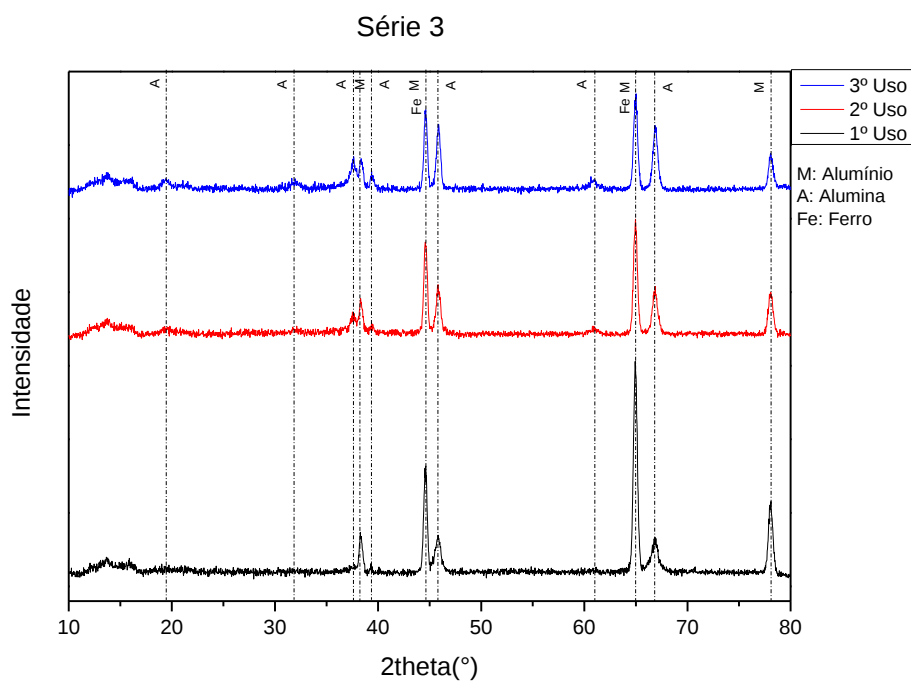
13. APÊNDICE E: Difratomogramas dos revestimentos

Figura E.1: Difratomogramas da Série 2 para os três usos da solução.

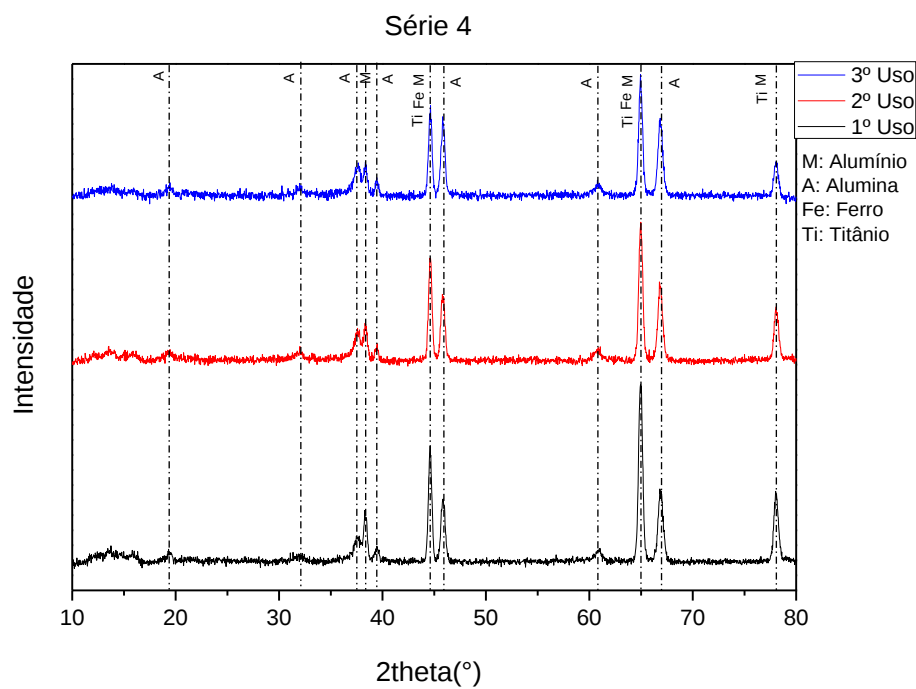


Fonte: O autor (2015).

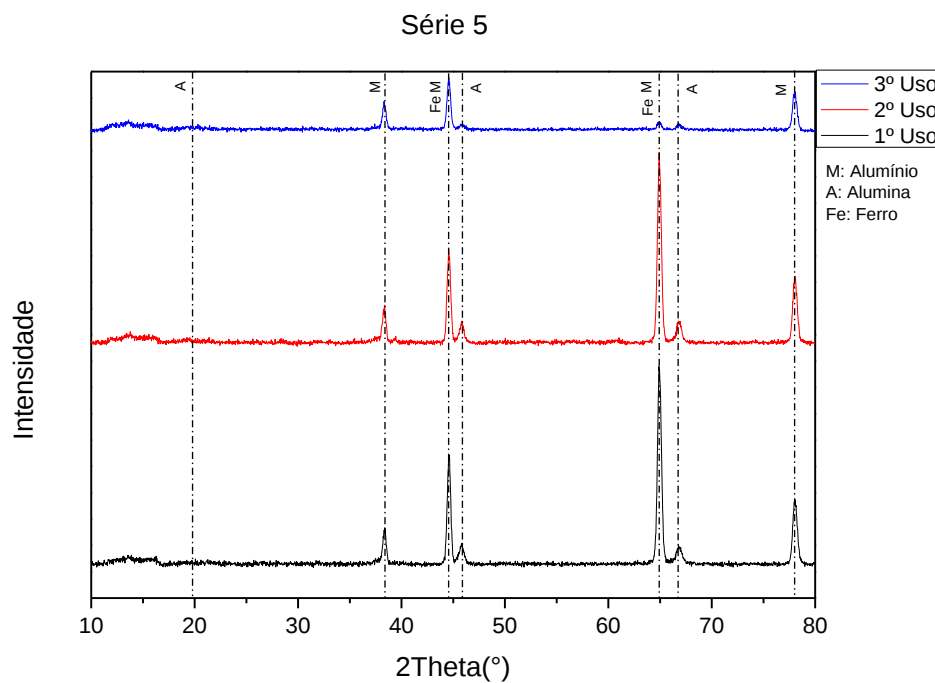
Figura E.2: Difratomogramas da Série 3 para os três usos da solução.



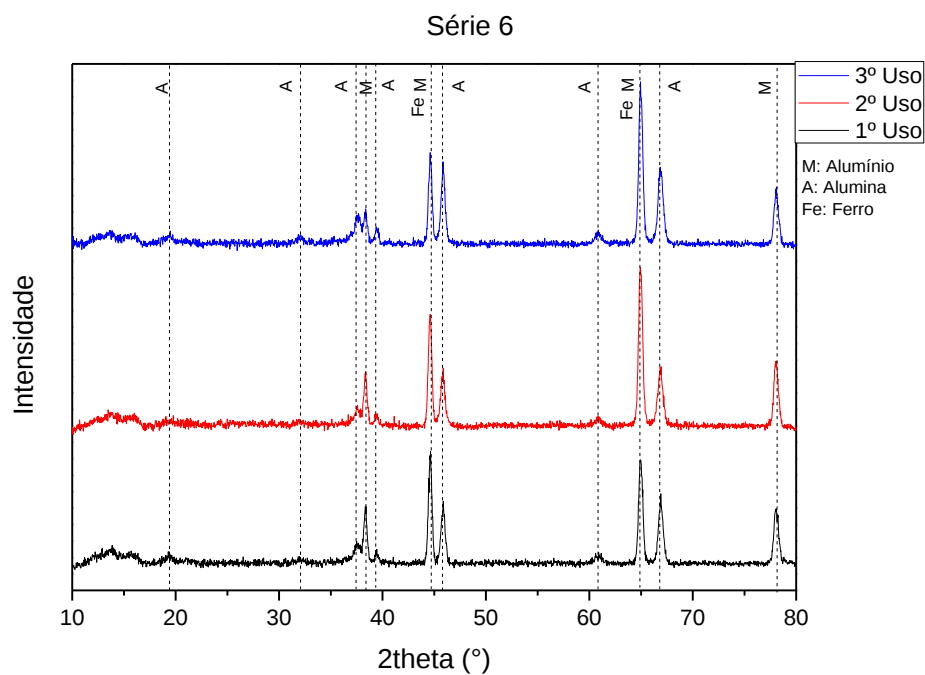
Fonte: O autor (2015).

Figura E.3: Difratogramas da Série 4 para os três usos da solução.

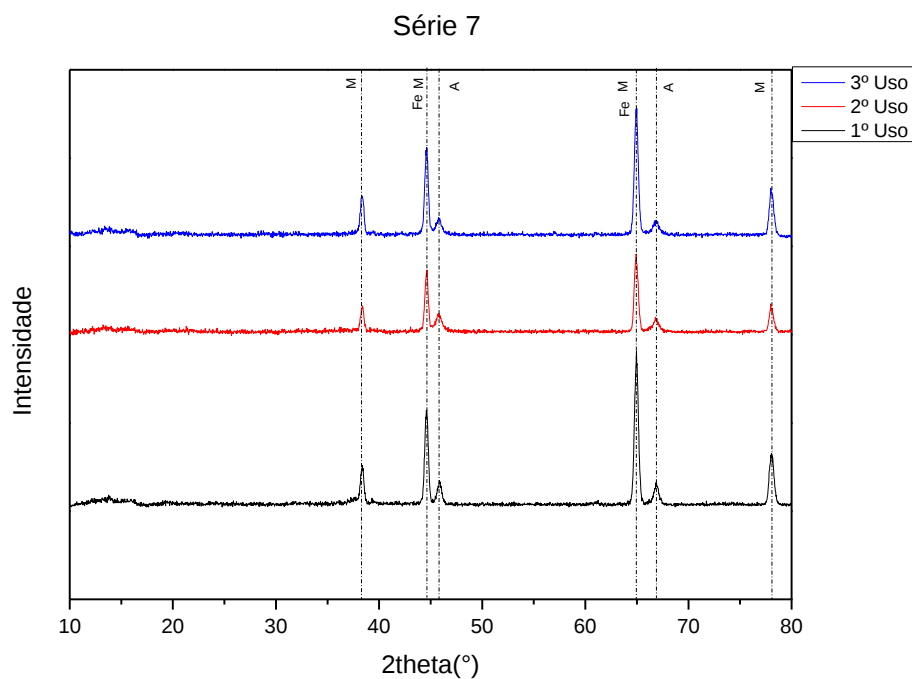
Fonte: O autor (2015).

Figura E.4: Difratogramas da Série 5 para os três usos da solução.

Fonte: O autor (2015).

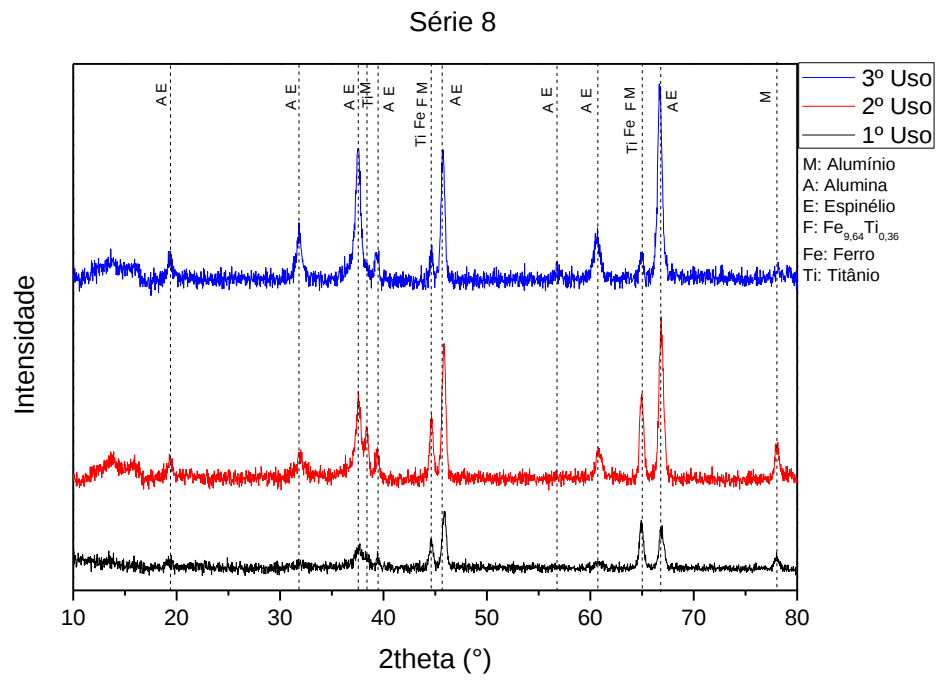
Figura E.5: Difratogramas da Série 6 para os três usos da solução.

Fonte: O autor (2015).

Figura E.6: Difratogramas da Série 7 para os três usos da solução.

Fonte: O autor (2015).

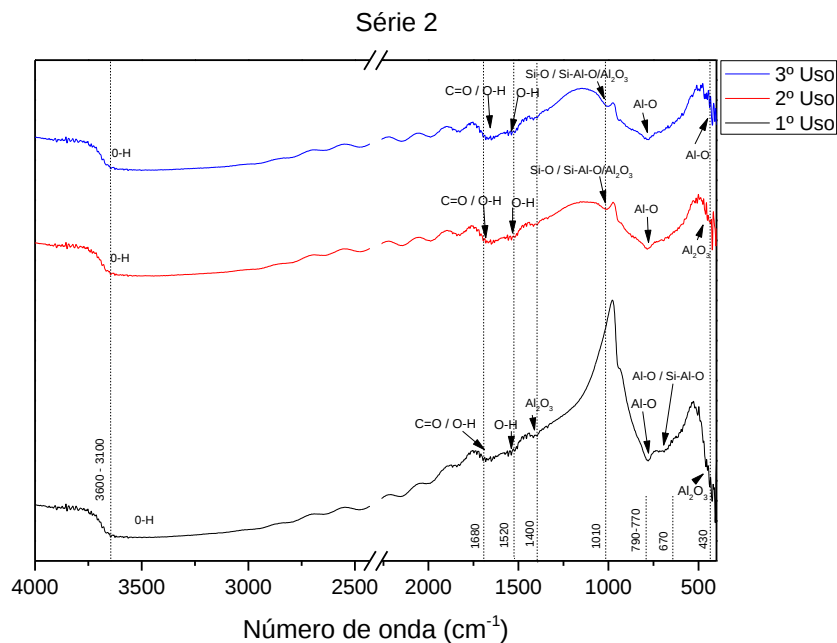
Figura E.7: Difratogramas da Série 8 para os três usos da solução.



Fonte: O autor (2015).

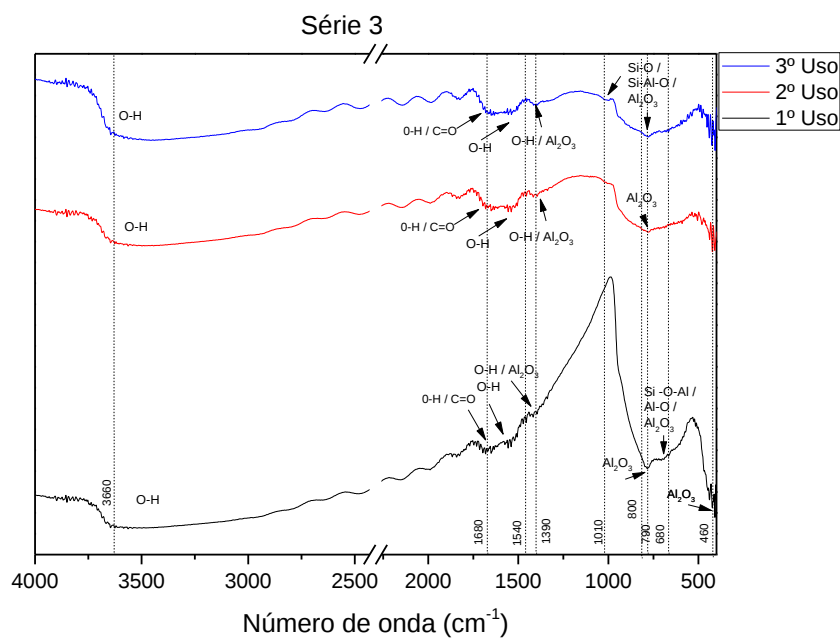
14. APÊNDICE F: Espectros de Infravermelho

Figura F.1: Gráfico dos espectros obtidos por FTIR para os três revestimentos obtidos da série 2.



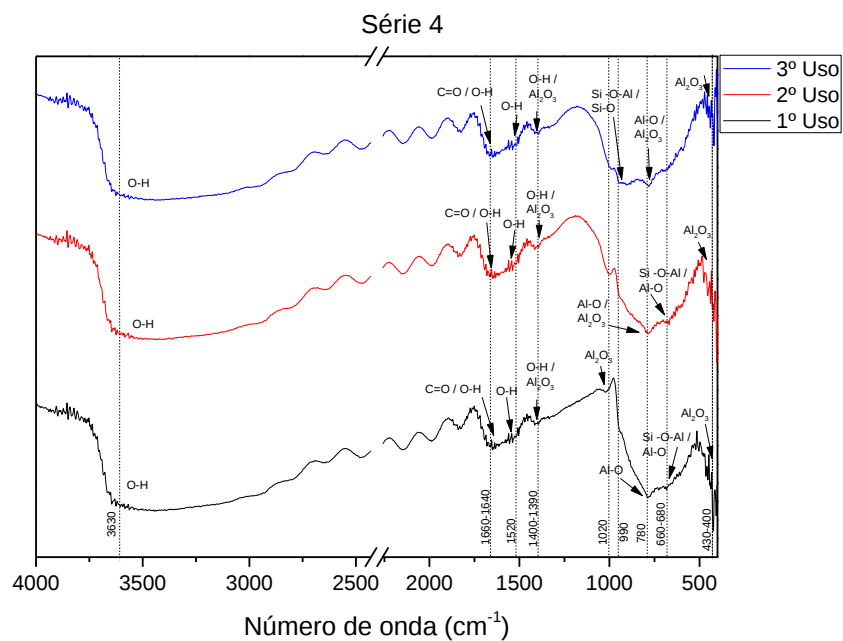
Fonte: O autor (2015).

Figura F.2: Gráfico dos espectros obtidos por FTIR para os três revestimentos obtidos da série 3.



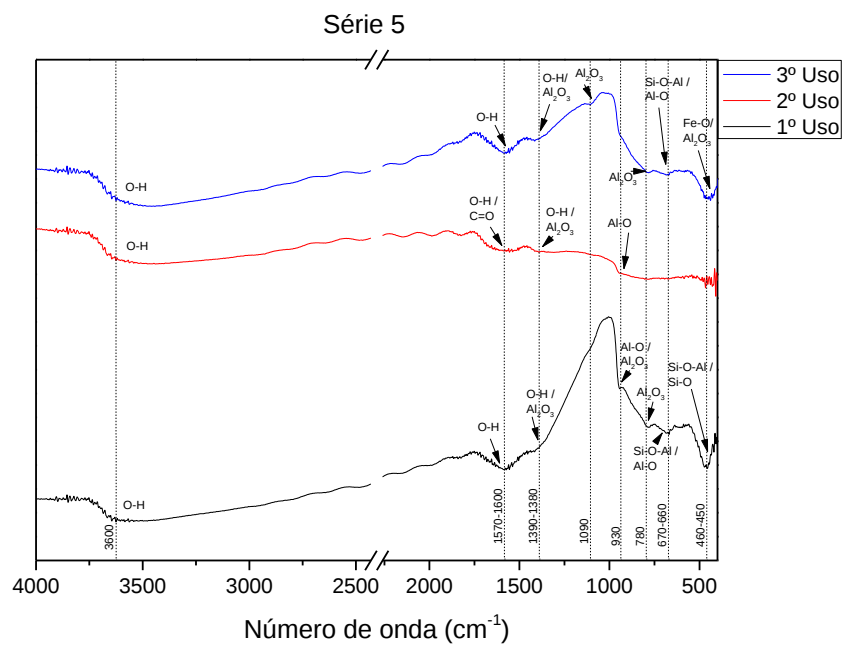
Fonte: O autor (2015).

Figura F.3: Gráfico dos espectros obtidos por FTIR para os três revestimentos obtidos da série 4.



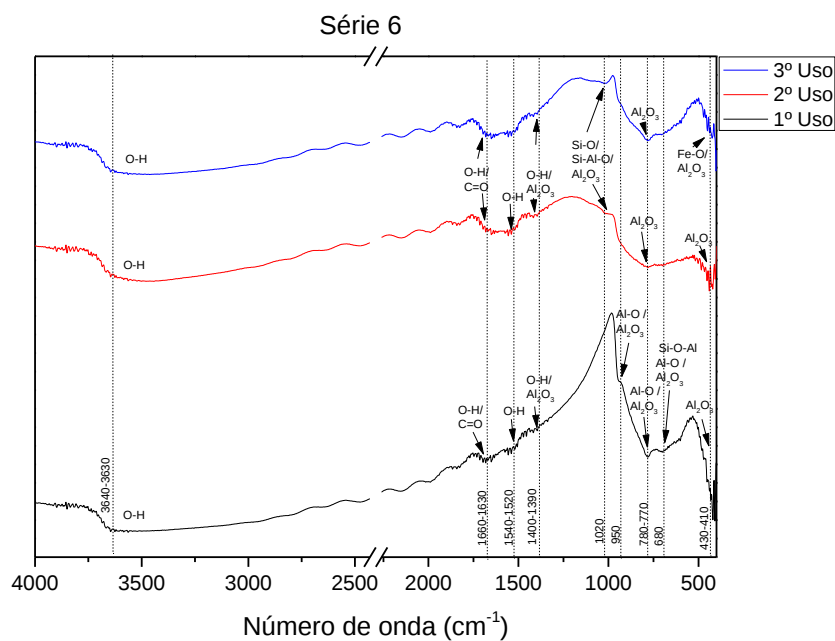
Fonte: O autor (2015).

Figura F.4: Gráfico dos espectros obtidos por FTIR para os três revestimentos obtidos da série 5.



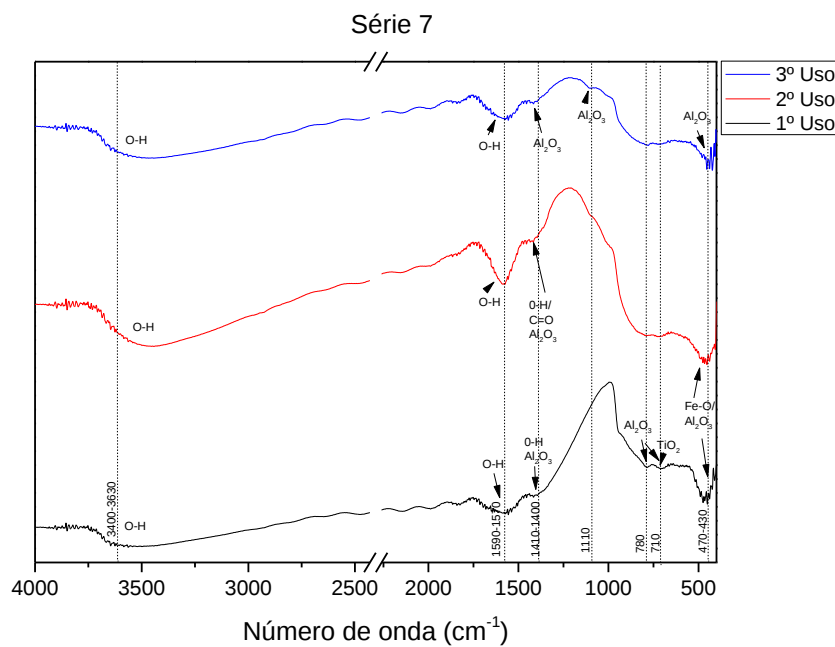
Fonte: O autor (2015).

Figura F.5: Gráfico dos espectros obtidos por FTIR para os três revestimentos obtidos da série 6.



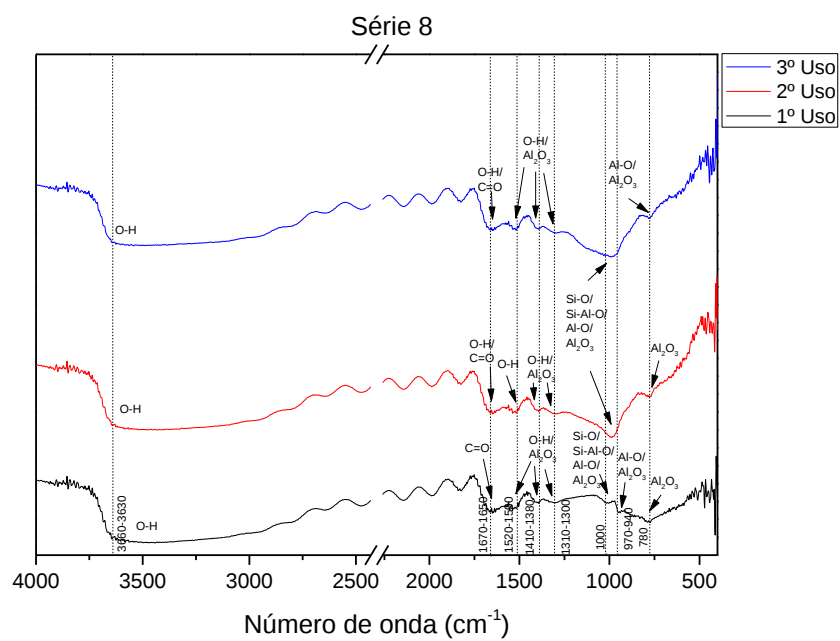
Fonte: O autor (2015).

Figura F.6: Gráfico dos espectros obtidos por FTIR para os três revestimentos obtidos da série 7.



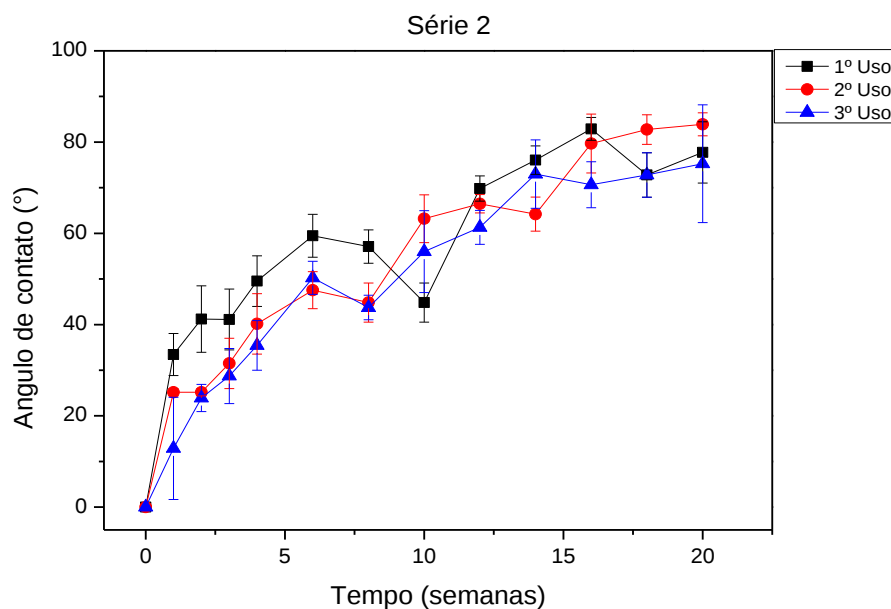
Fonte: O autor (2015).

Figura F.7: Gráfico dos espectros obtidos por FTIR para os três revestimentos obtidos da série 8.



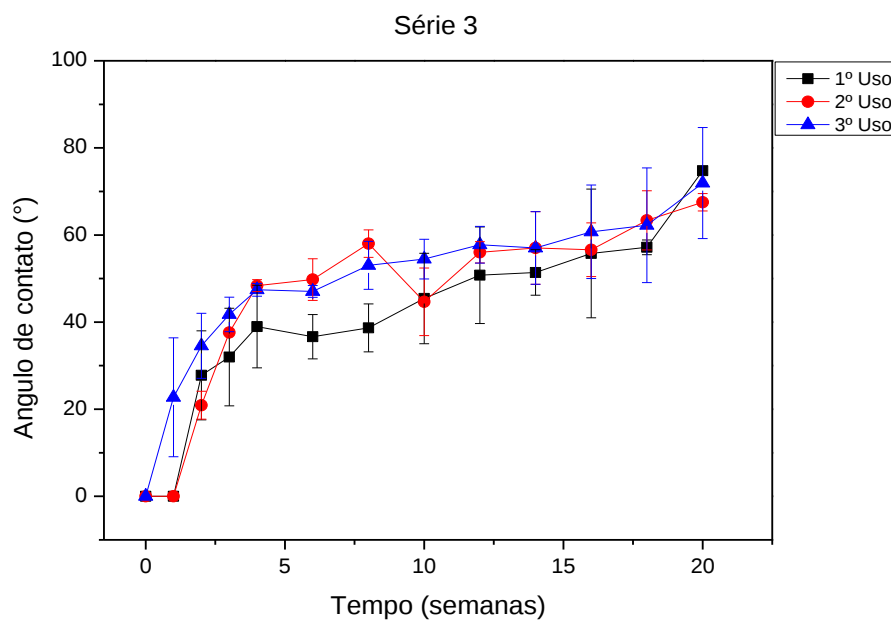
15. APÊNDICE G: Gráficos de molhabilidade

Figura G.1: Ângulo de contato dos revestimentos da Série 2, obtidos com os três usos da solução, medido durante 20 semanas.



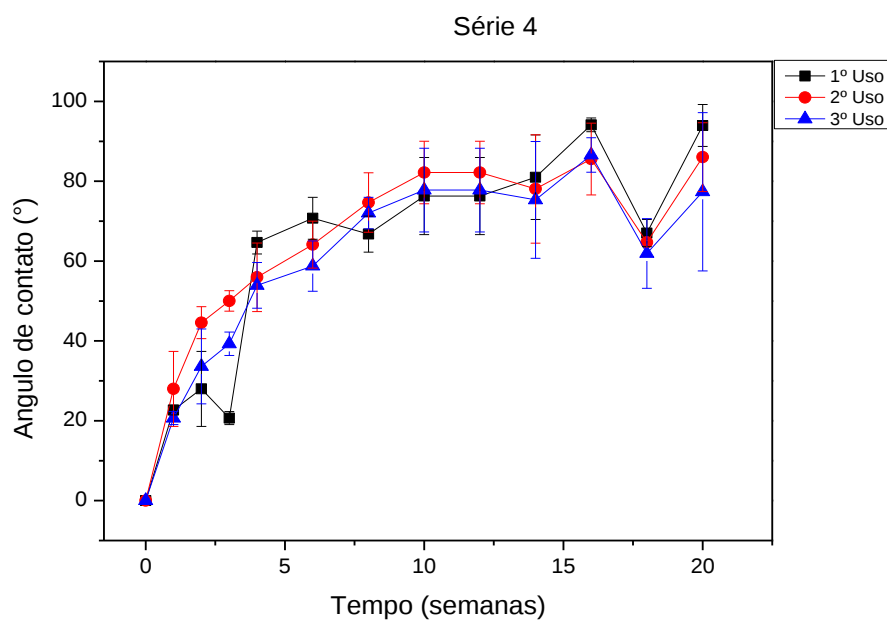
Fonte: O autor (2015).

Figura G.2: Ângulo de contato dos revestimentos da Série 3, obtidos com os três usos da solução, medido durante 20 semanas.



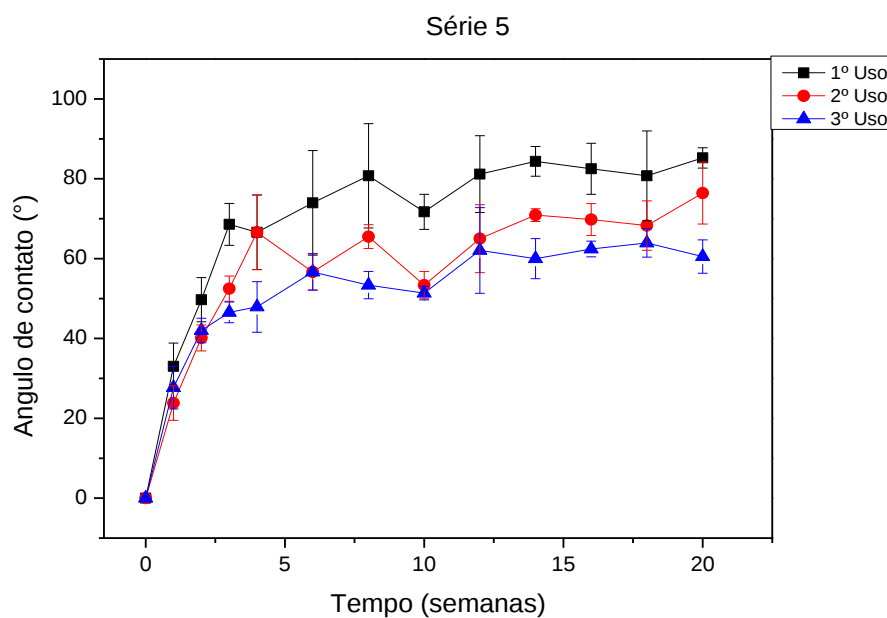
Fonte: O autor (2015).

Figura G.3: Ângulo de contato dos revestimentos da Série 4, obtidos com os três usos da solução, medido durante 20 semanas.



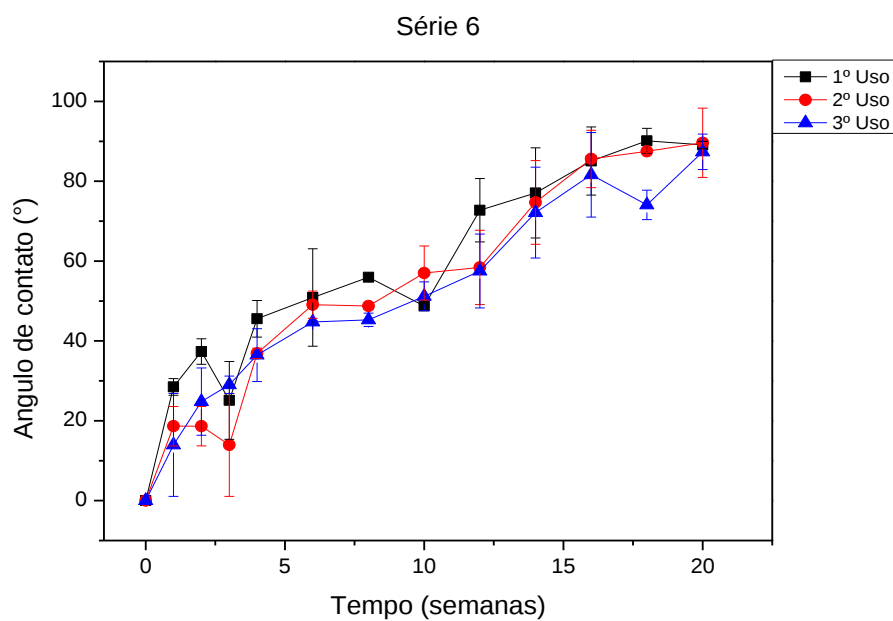
Fonte: O autor (2015).

Figura G.4: Ângulo de contato dos revestimentos da Série 5, obtidos com os três usos da solução, medido durante 20 semanas.



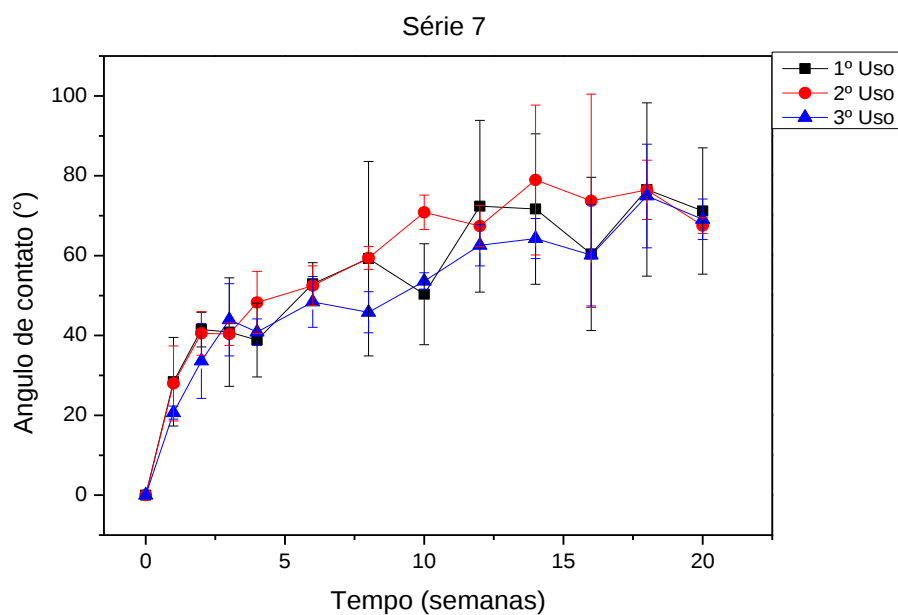
Fonte: O autor (2015).

Figura G.5: Ângulo de contato dos revestimentos da Série 6, obtidos com os três usos da solução, medido durante 20 semanas.



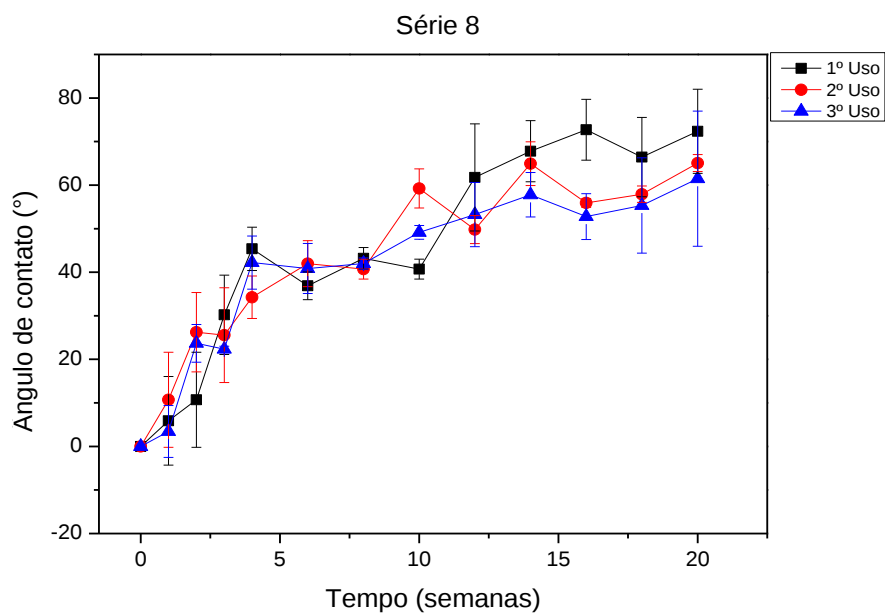
Fonte: O autor (2015).

Figura G.6: Ângulo de contato dos revestimentos da Série 7, obtidos com os três usos da solução, medido durante 20 semanas.



Fonte: O autor (2015).

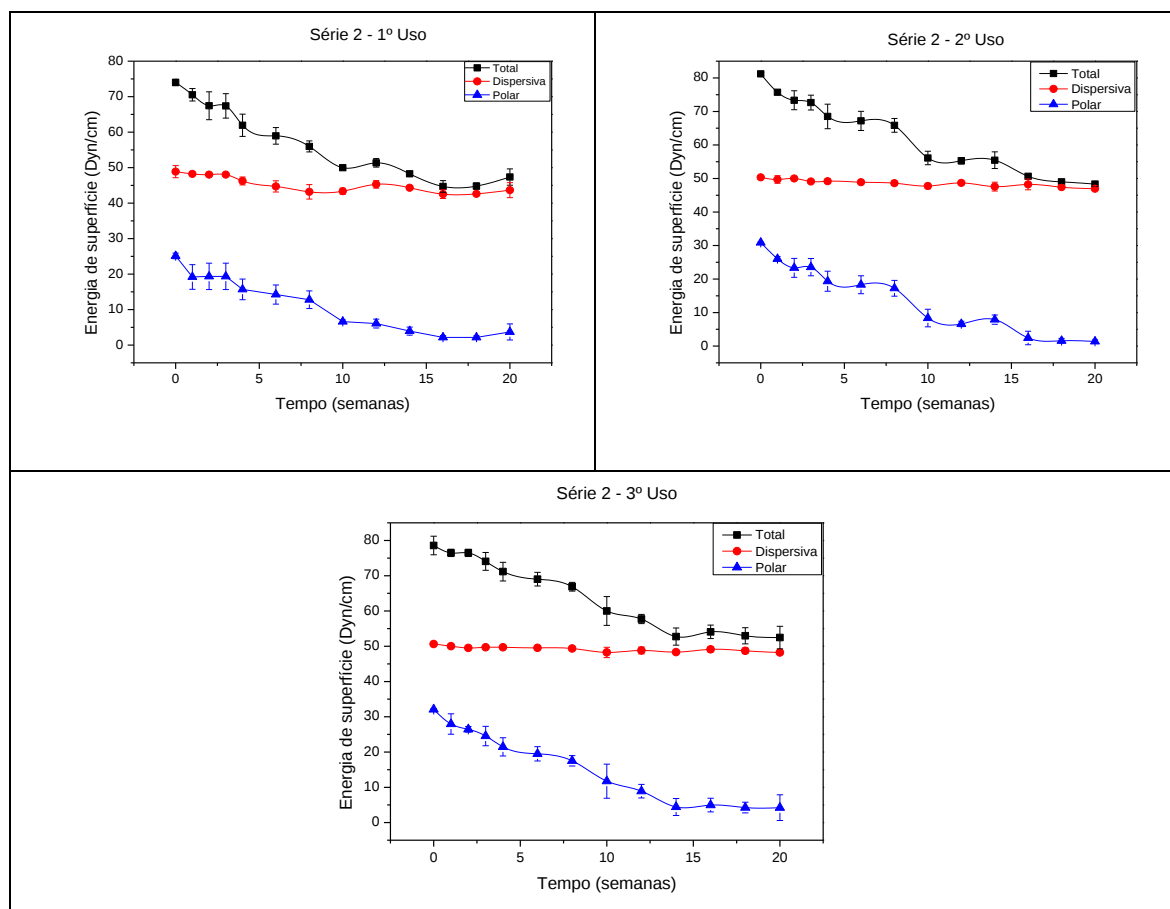
Figura G.7: Ângulo de contato dos revestimentos da Série 8, obtidos com os três usos da solução, medido durante 20 semanas.



Fonte: O autor (2015).

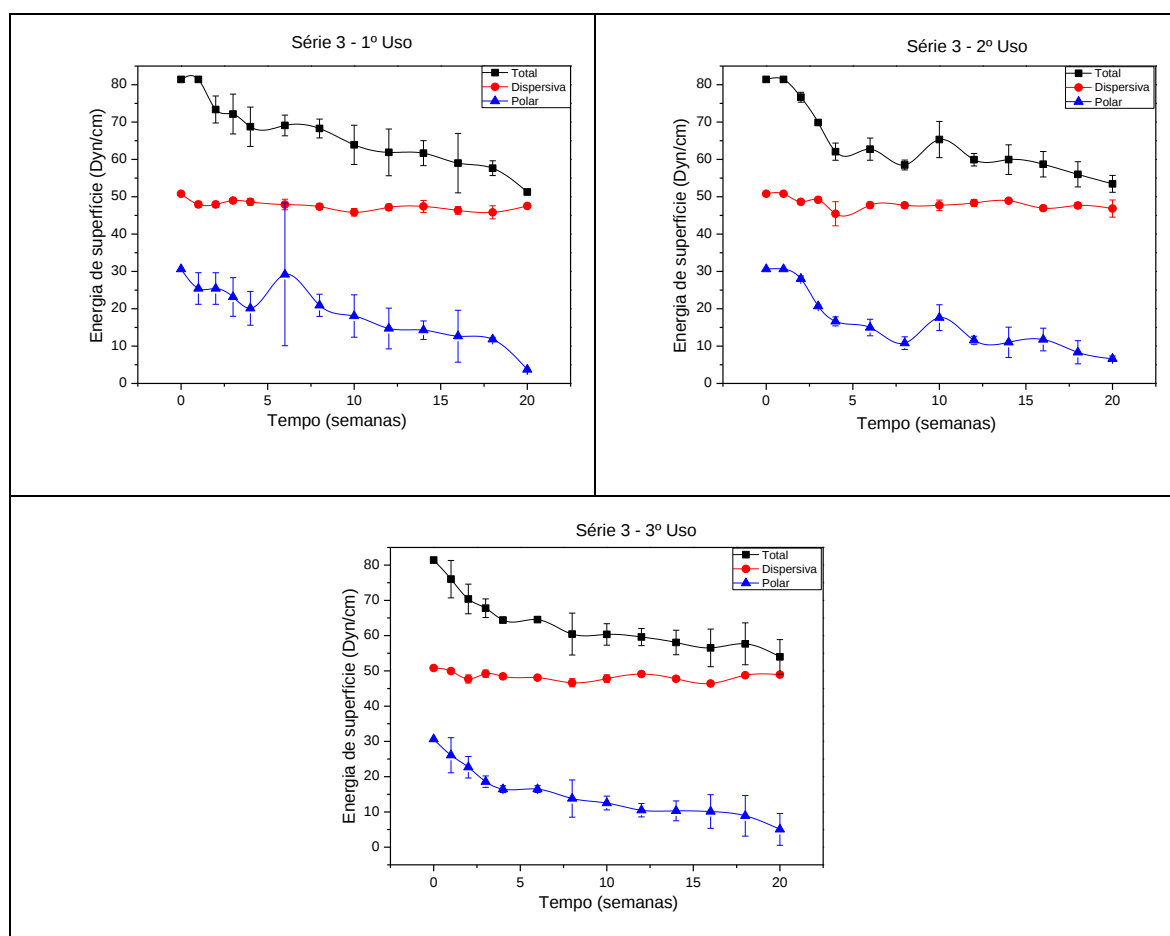
16. APÊNDICE H: Gráficos de energia de superfície

Figura H.1: Energia de superfície total, dispersiva e polar para os três usos da solução da Série 2.



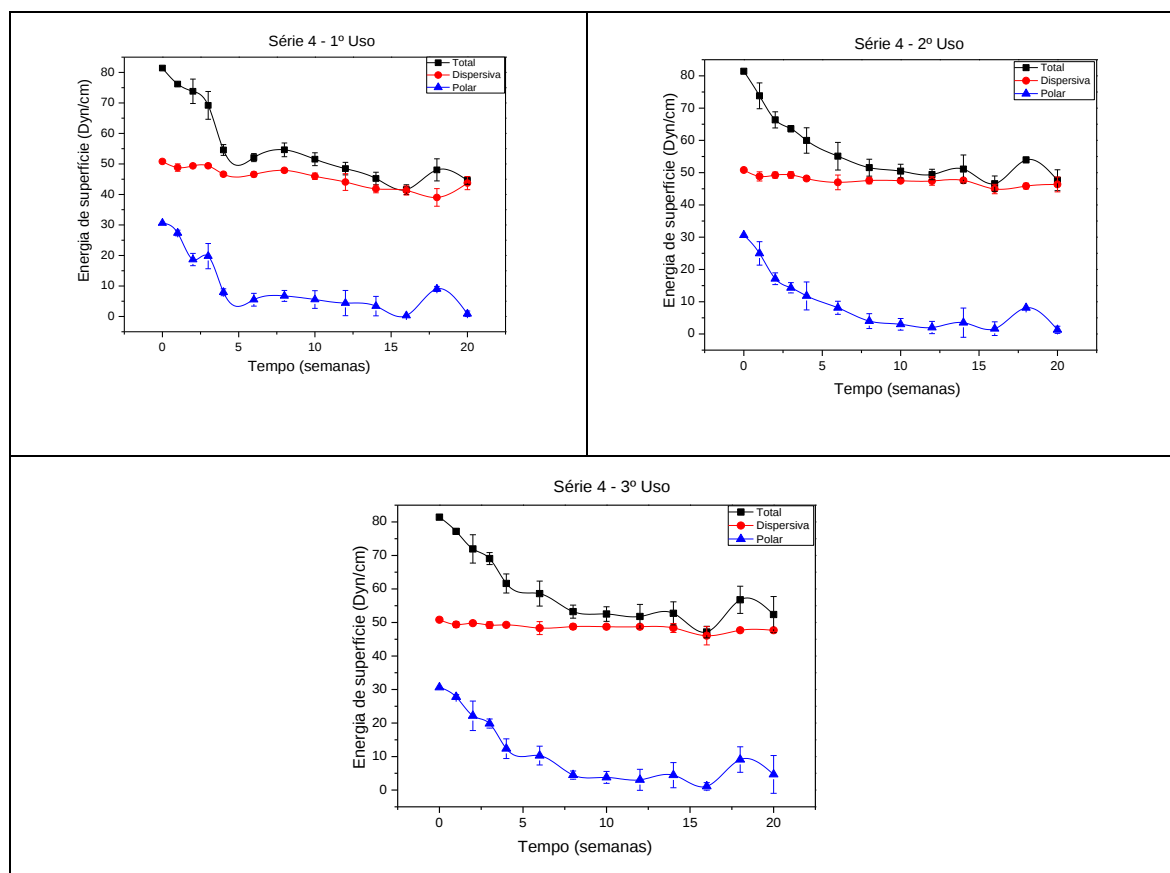
Fonte: O autor (2015).

Figura H.2: Energia de superfície total, dispersiva e polar para os três usos da solução da Série 3.



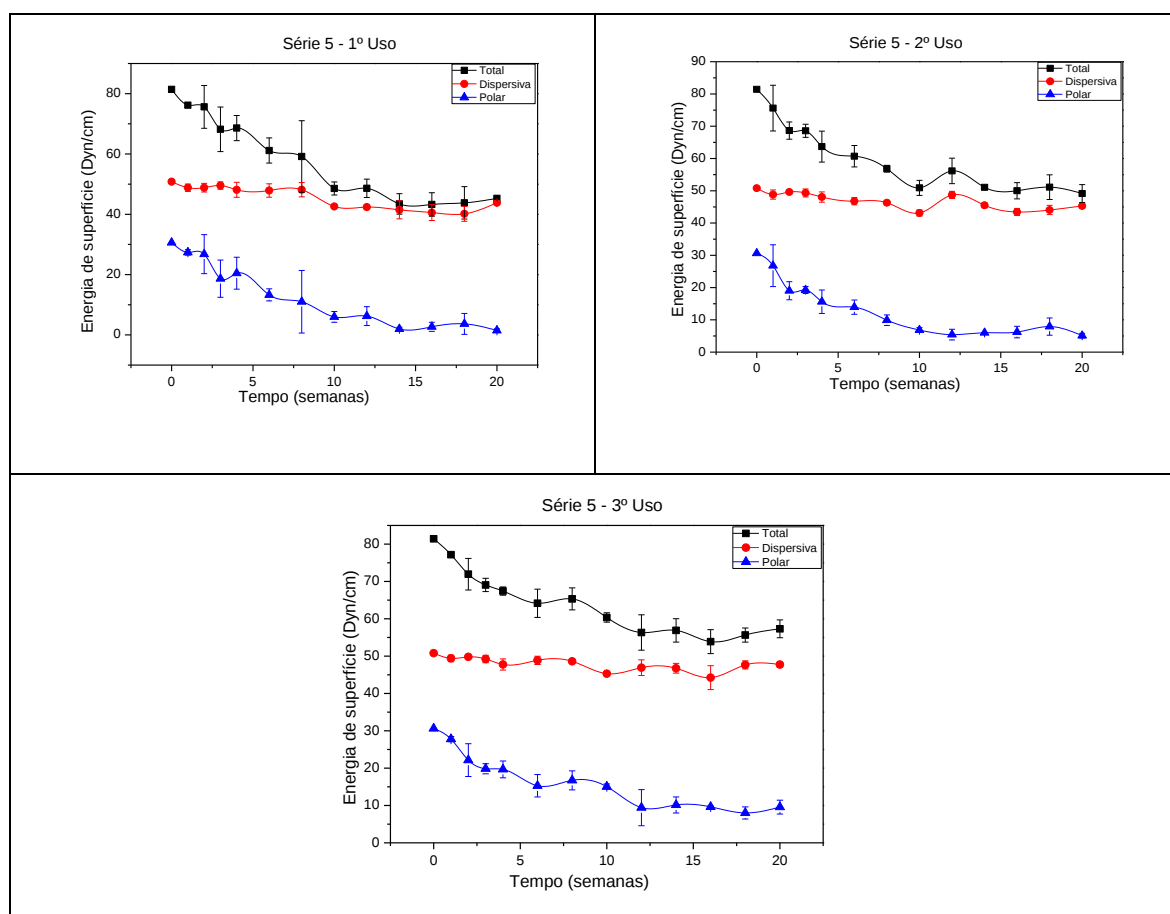
Fonte: O autor (2015).

Figura H.3: Energia de superfície total, dispersiva e polar para os três usos da solução da Série 4.



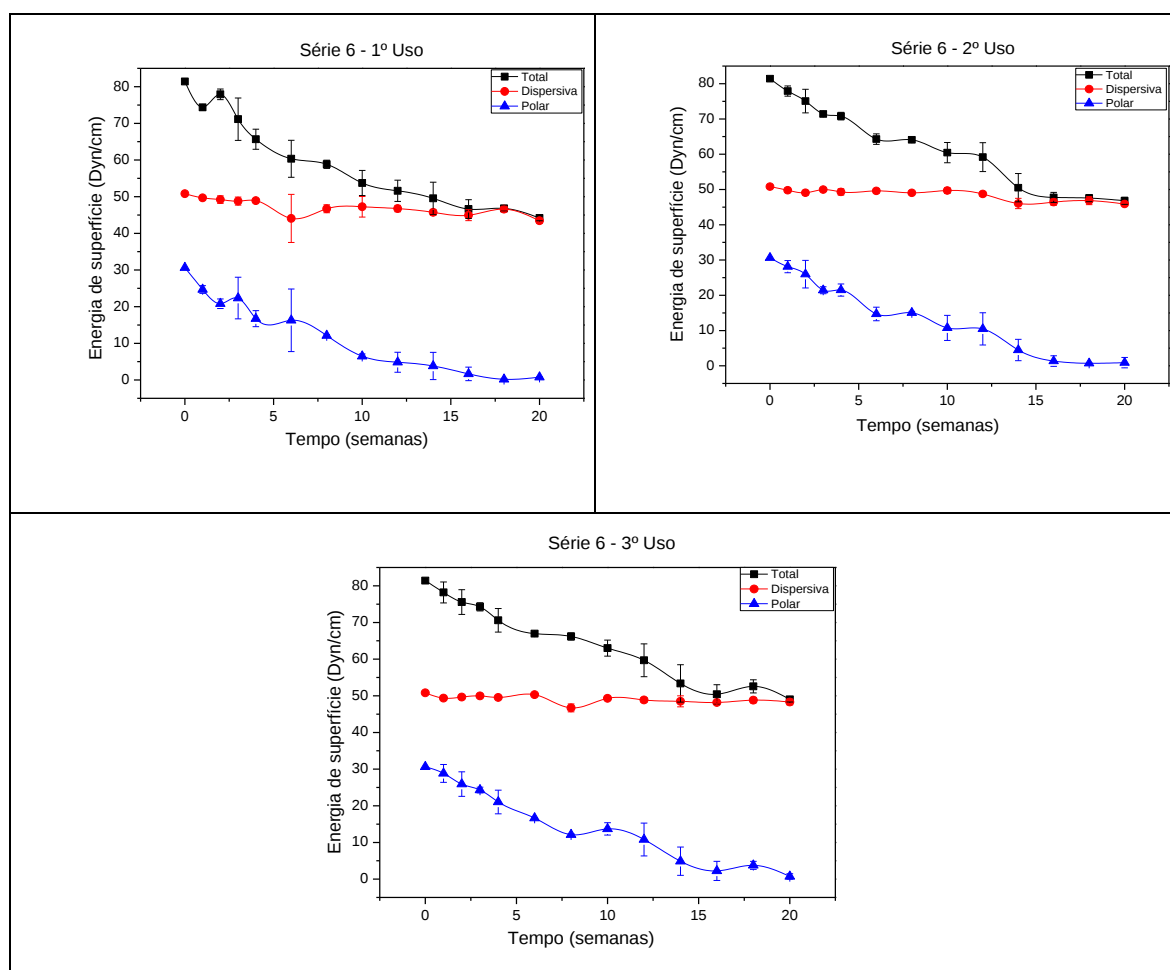
Fonte: O autor (2015).

Figura H.4: Energia de superfície total, dispersiva e polar para os três usos da solução da Série 5.



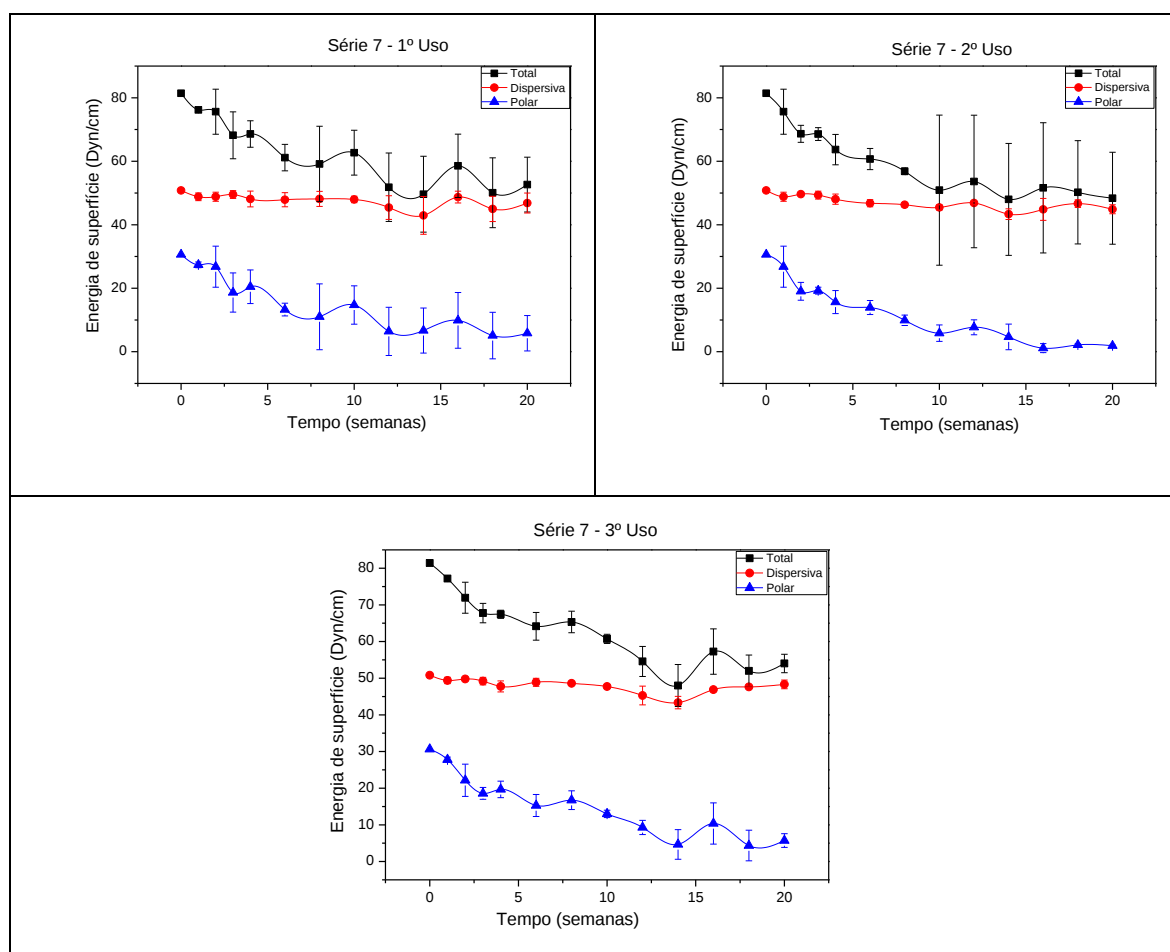
Fonte: O autor (2015).

Figura H.5: Energia de superfície total, dispersiva e polar para os três usos da solução da Série 6.



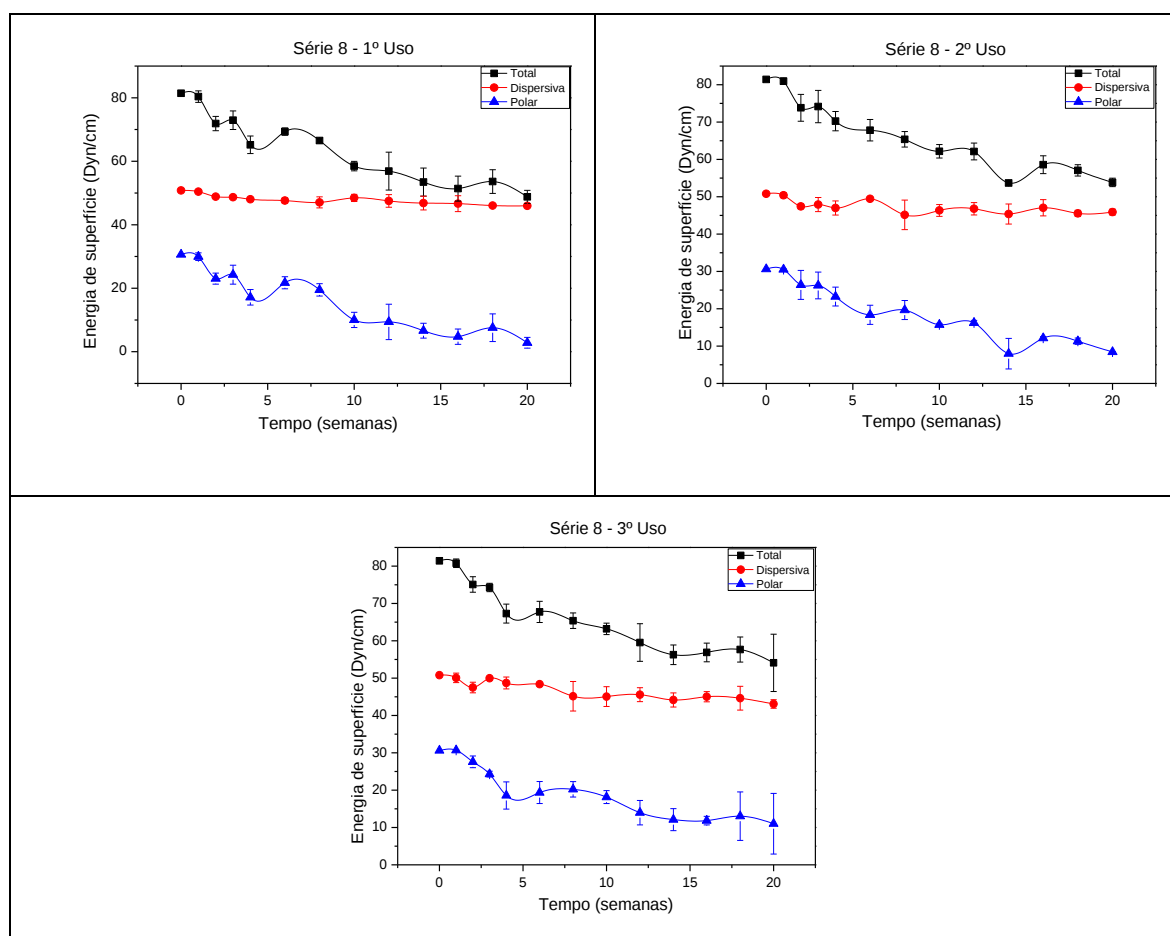
Fonte: O autor (2015).

Figura H.6: Energia de superfície total, dispersiva e polar para os três usos da solução da Série 7.



Fonte: O autor (2015).

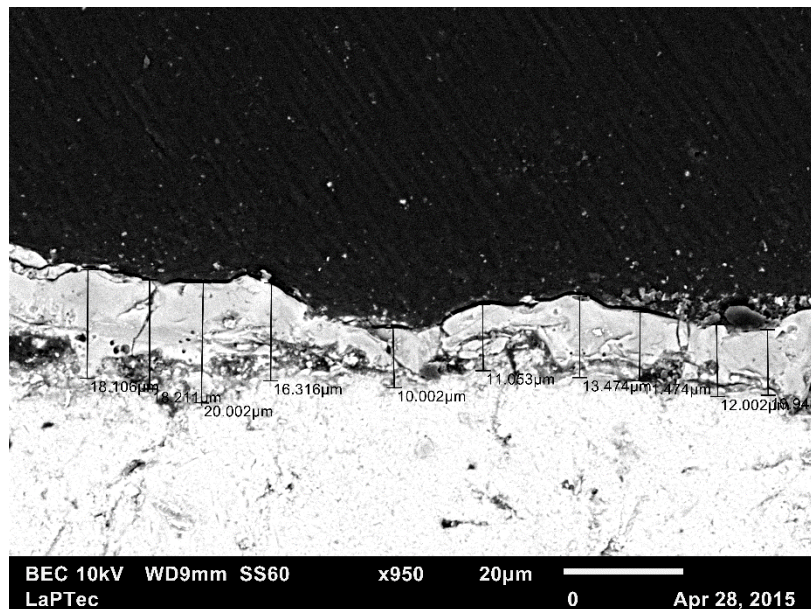
Figura H.7: Energia de superfície total, dispersiva e polar para os três usos da solução da Série 8.



Fonte: O autor (2015).

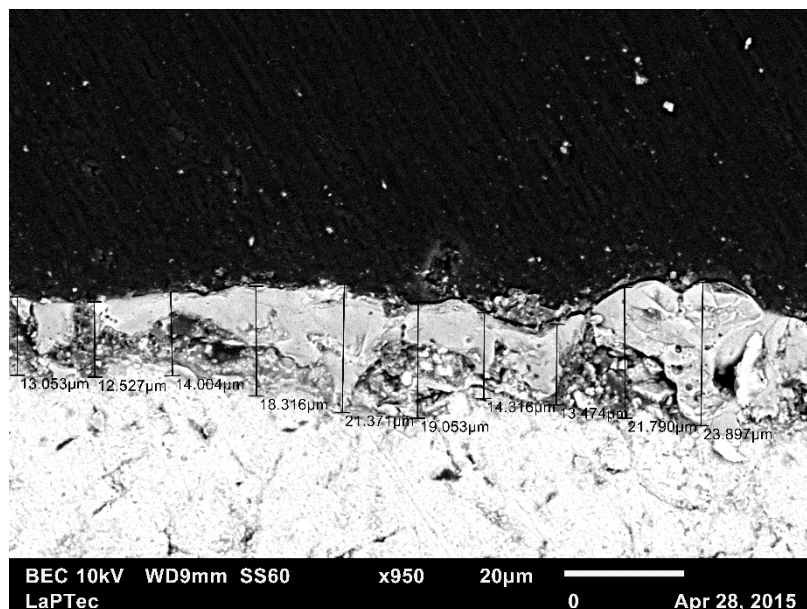
17. APÊNDICE I: Micrografias de espessura da Série 1

Figura H.1: Micrografia do corte transversal do revestimento do segundo uso da solução analisado por microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: O autor (2015).

Figura H.2: Micrografia do corte transversal do revestimento do terceiro uso da solução analisado por microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: O autor (2015).