



Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho"
Programa Interunidades

unesp 

Mestrado

Engenharia Civil e Ambiental

CARIME DOS SANTOS SOUZA

**UTILIZAÇÃO DE PÓ DE EXAUSTÃO DE AREIA DE FUNDIÇÃO PARA
OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA EM LIGA DE
ALUMÍNIO**

Bauru
2016

CARIME DOS SANTOS SOUZA

**UTILIZAÇÃO DE PÓ DE EXAUSTÃO DE AREIA DE FUNDIÇÃO PARA
OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA EM LIGA DE
ALUMÍNIO**



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

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

Bauru

2016

Souza, Carime dos Santos.

Utilização de pó de exaustão de areia de fundição para oxidação eletrolítica assistida por plasma em liga de alumínio / Carime dos Santos Souza, 2016
79 f. : Il.

Orientador: Maria Lúcia Pereira Antunes

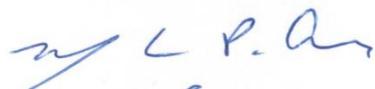
Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2016

1. Resíduo de fundição. 2. Revestimento cerâmico.
3. plasma eletrolítico. 4. Alumínio 5052.
I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.

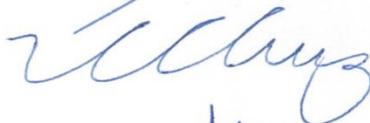
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CARIME DOS SANTOS SOUZA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL, DA FACULDADE DE ENGENHARIA.

Aos 18 dias do mês de julho do ano de 2016, às 10:00 horas, no(a) Instituto de Ciência e Tecnologia/UNESP/Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profª Drª MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES - Orientador(a) do(a) Curso de Engenharia Ambiental / ICTS/UNESP - Câmpus de Sorocaba, Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ do(a) ICT / UNESP/SOROCABA, Profª Drª ADRIANA DE OLIVEIRA DELGADO SILVA do(a) Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de CARIME DOS SANTOS SOUZA, intitulada **UTILIZAÇÃO DE PÓ DE EXAUSTÃO DE AREIA DE FUNDIÇÃO 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.

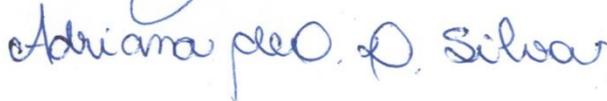
Profª Drª MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES



Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ



Profª Drª ADRIANA DE OLIVEIRA DELGADO SILVA



Dedico este trabalho às mulheres da minha vida: minha avó Laurinda, minha mãe
Vânia, minhas tias Valdinéia e Vanice e à minha irmã Carolina.
Ao meu pai José Carlos.

AGRADECIMENTOS

À minha família que me apoiou não só neste trabalho, mas durante toda a minha vida, que compartilhou comigo suas experiências e sabedoria e nunca me deixou desistir.

Ao meu namorado, colega de profissão, Renan Moraes, que me apoiou neste trabalho e incentivou.

À professora e orientadora Dr^a. Maria Lúcia Pereira Antunes sou muito grata pela orientação, oportunidade concedida, pelo conhecimento compartilhado, pela paciência, dedicação e confiança em mim depositada.

À Fundação Tupy de Joinville, Santa Catarina, pelo fornecimento do resíduo pó de exaustão de areia de fundição.

Ao Professor Dr. Luiz Veriano Oliveira Dalla Valentina, UDESC, pelo envio do resíduo, pela oportunidade concedida, apoio e pelo conhecimento compartilhado.

Ao Professor Dr. Nilson Cristino da Cruz e à Professora Dr^a. Elidiane Cipriano Rangel pela permissão do uso dos equipamentos para a execução do trabalho, pela oportunidade concedida, apoio e pelo conhecimento compartilhado.

À Professora Dr^a. Adriana de Oliveira Delgado Silva e ao Professor Dr. Sandro Donnini Mancini pela oportunidade, apoio e conhecimento compartilhado.

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

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, paciência e amizade.

À colega e amiga Lívia Sottovia, por ter me ensinado os primeiros passos do trabalho, por toda a ajuda durante os experimentos, troca de experiências e pela paciência.

À auxiliar de laboratório Jéssica Gonçalves pelo suporte técnico, paciência e amizade.

Às alunas de graduação Andrea Garcia e Aline Oliveira pela ajuda no polimento das amostras e a Daniela Ambrosio pelo auxílio com as medidas das amostras.

Ao Felipe Saura e Denny Assao pelos ensaios de pino-sobre-disco.

Aos laboratórios Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) e Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da UNESP de Sorocaba.

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

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para que este sonho se realizasse, meus sinceros agradecimentos.

Resumo

A fundição é o processo de produção de peças metálicas que consiste em despejar metal líquido em um molde com formato e medidas correspondentes aos da peça a ser fabricada. Durante a confecção dos moldes de areia é gerado pó de exaustão como resíduo desse processo. O descarte desse resíduo traz diversos danos ambientais e visando a utilização do resíduo, este trabalho propõe o seu uso para a produção de revestimentos, como filme de proteção em uma superfície de liga de alumínio, através da técnica de oxidação eletrolítica assistida por plasma (do inglês: *Plasma Electrolytic Oxidation* (PEO)). O PEO é um processo em que o plasma atmosférico e a eletrólise convencional são combinados para a alteração de superfícies metálicas em óxidos cerâmicos. Neste trabalho, foram obtidos recobrimentos em ligas de alumínio 5052, através da oxidação em plasma eletrolítico, utilizando solução eletrolítica preparada com pó de exaustão e água destilada nas concentrações de 5 g/L e 10 g/L. O plasma eletrolítico foi obtido aplicando-se uma diferença de potencial de 650 V, frequência de 200 Hz e utilizando tempo de deposição de 300 s, 600 s e 900 s. Foi feita a caracterização do resíduo pó de exaustão por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). Os revestimentos foram analisados por MEV/EDS, DRX, FTIR, ângulo de contato e energia de superfície, rugosidade, espessura e ensaio de desgaste por pino-sobre-disco. O pó de exaustão de areia de fundição apresentou ser composto por O, Si, Al, Fe, Mg, Ti, Na, K, Ca, nas fases quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), óxido de potássio (K_2O), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de sódio (Na_2O) e periclase (MgO). Os revestimentos apresentaram C, O, Mg, Al, Si, P, Ca, Fe, K, Zn, Ti, Na, Mn. Ao final das 20 semanas, foi constatado que os revestimentos se apresentaram hidrofílicos, com o ângulo de contato entre 70° a 90° . Os revestimentos tiveram maior rugosidade que o alumínio. O aumento da concentração acarretou na diminuição da rugosidade para as deposições. A concentração e o tempo influenciaram positivamente no aumento da espessura dos revestimentos. Independente da concentração da solução eletrolítica, a taxa de deposição diminuiu com o aumento do tempo de deposição. O ensaio de pino sobre disco mostrou que a placa de alumínio sem tratamento perde muita massa em relação ao pino que é de aço. Os revestimentos obtidos têm ganho de massa indicando serem abrasivos, retirando massa do pino.

Palavras-chave: resíduo de fundição, revestimento cerâmico, plasma eletrolítico, alumínio 5052.

Abstract

Casting is the production process for metal parts that consists in pouring molten metal in a mold with corresponding shape and measurement of the part to be manufactured. During the manufacturing of sand molds exhaustion powder is generated as this process residue. The disposal of this waste causes lots of environmental damage . This work aims to propose the usage of this waste in the production of coating, as a protective film on an aluminum alloy surface through the use of electrolytic oxidation technique assisted by plasma (the English: Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)). The PEO is a process in which the atmospheric plasma and conventional electrolysis are combined for the modification of metal surfaces on ceramic oxides. In this work, coatings in 5052 aluminum alloys were obtained through electrolytic oxidation in plasma using the electrolytic solution prepared with fume powder and distilled water at concentrations of 5 g / L and 10 g / L. The electrolytic plasma was obtained by applying a potential difference of 650 V, frequency 200 Hz and using a deposition time of 300 s, 600 s and 900 s. The characterization of the exhaustion dust residue was carried out through Scanning Electron Microscopy (MEV), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), X-Ray Diffraction (DRX) and Infrared Spectroscopy (FTIR). The coatings were analyzed by MEV / EDS, DRX, FTIR, contact angle and surface energy, roughness, thickness and wear test in pin-on-disc. The exhaust powder from sand casting was composed of O, Si, Al, Fe, Mg, Ti, Na, K, Ca in the quartz layers (SiO_2), hematite (Fe_2O_3), potassium oxide (K_2O) oxide aluminum oxide (Al_2O_3), sodium oxide (Na_2O_2) and periclase (MgO). The coatings showed C, O, Mg, Al, Si, P, Ca, Fe, K, Zn, Ti, In, Mn. After of 20 weeks, it was verified that the coatings presented hydrophilic, with contact angle between 70° to 90° . The coatings surface presented higher roughness than aluminum. The increase in the concentration resulted in a decrease in the roughness for deposition. The concentration and the time had affected positively the increase in thickness of the coatings. Regardless the concentration of the electrolyte solution, the deposition rate decreases with the increase of deposition time. The pin on disk test showed that the untreated aluminum plate loses much mass in relation to the steel pin. The coatings obtained have weight gain which indicates that they are abrasive and able to remove the mass of the pin.

Keywords: casting residue, ceramic coating, plasma electrolytic aluminum 5052.

Índice de Figuras

Figura 1 - Esquema ilustrativo: modelo e molde de areia.	17
Figura 2 - Esquema de célula para o processo de oxidação por plasma eletrolítico.	21
Figura 3 - Fluxograma da metodologia.	25
Figura 4 - Pó de exaustão de areia de fundição.	25
Figura 5 - Geometria (mm) (A) e substrato utilizado para deposições (B).	26
Figura 6 - Fluxograma das etapas de preparação das amostras.	27
Figura 7 - Sistema do plasma eletrolítico: Fonte de tensão (A) e Sistema de eletrólise (B).	28
Figura 8 - Goniômetro usado nas análises de molhabilidade e energia de superfície (A e B).	31
Figura 9 - Seis amostras diferentes embutidas e lixadas para análise por MEV/EDS.	32
Figura 10 - Micrografia do pó de exaustão vista por MEV.	34
Figura 11 - Análise de EDS por pontos.	34
Figura 12 - Difratoograma do pó de exaustão de areia de fundição.	35
Figura 13 - Espectros obtidos por FTIR para o pó de exaustão no modo de transmitância.	36
Figura 14 - Micrografia da superfície da liga de alumínio 5052 polida e sem tratamento.	37
Figura 15 - Difratoograma do substrato de alumínio polido e sem tratamento, onde Al corresponde ao padrão de alumínio metálico.	39
Figura 16 - Espectro obtido por FTIR para o substrato de alumínio de liga 5052.	39
Figura 17 - Micrografias dos revestimentos das séries 1, 2 e 3.	42
Figura 18 - Micrografias dos revestimentos das séries 4, 5 e 6.	43
Figura 19 - Rachaduras das séries 3 (A) e série 6 (B).	44
Figura 20 - Porcentagem dos elementos encontrados, por pontos pelo EDS.	47
Figura 21 - Difratoograma de raios X do revestimento na série 1.	49
Figura 22 - Difratoograma de Raios X das séries 1, 2 e 3.	50
Figura 23 - Difratoograma de Raios X das séries 4, 5 e 6.	50
Figura 24 - Espectros obtidos por FTIR para as séries 1, 2 e 3.	53
Figura 25 - Espectros obtidos por FTIR para as séries 4, 5 e 6.	53
Figura 26 - Ângulos de contato das séries 1, 2 e 3 durante 20 semanas.	55
Figura 27 - Ângulos de contato das séries 4, 5 e 6 durante 20 semanas.	55
Figura 28 - Comparação entre o ângulo de contato e a rugosidade das séries.	57
Figura 29 - Energia de superfície total, dispersiva e polar para a série 1.	57

Figura 30 - Rugosidade média obtida para os revestimentos das seis séries.....	58
Figura 31 - Comparação entre a rugosidade e a densidade de corrente das séries.....	59
Figura 32 - Espessura do revestimento da série 1 obtido por corte transversal e analisado por MEV. (Série 1: 5 g/L e 300 segundos).....	60
Figura 33 - Média das espessuras para as seis séries.....	60
Figura 34 - Comparação entre espessuras e densidade de corrente.	61
Figura 35 - Taxa de deposição para as seis séries.	62
Figura 36 - Ensaio de pino-sobre-disco para os revestimentos das séries 1, 2 e 3.....	63
Figura 37 - Ensaio de pino-sobre-disco para os revestimentos das séries 4, 5 e 6.....	63
Figura 38 - Ensaio de pino-sobre-disco para os pinos utilizados nas séries 1, 2 e 3.....	64
Figura 39 - Ensaio de pino-sobre-disco para os pinos utilizados nas séries 4, 5 e 6.....	64
Figura 40 - Energia de superfície total, dispersiva e polar para a série 2.....	75
Figura 41 - Energia de superfície total, dispersiva e polar para a série 3.....	75
Figura 42 - Energia de superfície total, dispersiva e polar para a série 4.....	76
Figura 43 - Energia de superfície total, dispersiva e polar para a série 5.....	76
Figura 44 - Energia de superfície total, dispersiva e polar para a série 6.....	77
Figura 45 - Espessura do revestimento da série 2 obtido por corte transversal e analisado por MEV. (Série 2: 5 g/L e 600 segundos).....	78
Figura 46 - Espessura do revestimento da série 3 obtido por corte transversal e analisado por MEV. (Série 3: 5 g/L e 900 segundos).....	79
Figura 47 - Espessura do revestimento da série 4 obtido por corte transversal e analisado por MEV. (Série 4: 10 g/L e 300 segundos).....	80
Figura 48 - Espessura do revestimento da série 5 obtido por corte transversal e analisado por MEV. (Série 5: 10 g/L e 600 segundos).....	81
Figura 49 - Espessura do revestimento da série 6 obtido por corte transversal e analisado por MEV. (Série 6: 10 g/L e 900 segundos).....	82

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Produção fundidos no Brasil em 2015.	18
Tabela 2 - Bibliografias que buscam alternativas de uso para os resíduos de fundição.	20
Tabela 3 - Bibliografias que buscam utilizar resíduo para a produção de camadas protetivas.	22
Tabela 4 - Análise química e de absorção atômica do pó de exaustão.	26
Tabela 5 - Principais especificações da fonte de tensão.	28
Tabela 6 - Parâmetros variados no planejamento experimental.	29
Tabela 7 - Parâmetros utilizados para a análise das amostras.	31
Tabela 8 - Parâmetros do ensaio de desgaste por pino-sobre-disco.	33
Tabela 9 - Composição química do pino utilizado para o desgaste.	33
Tabela 10 - Porcentagem em massa dos elementos encontrados pelo EDS para o resíduo.	35
Tabela 11 - Porcentagem em massa dos elementos encontrados pelo EDS.	38
Tabela 12 - Teste de molhabilidade para a placa de alumínio.	40
Tabela 13 - Média da densidade de corrente.	41
Tabela 14 - Principais elementos encontrados por MEV/EDS nas séries.	45
Tabela 15 - Porcentagem dos elementos encontrados, por pontos, por EDS.	46
Tabela 16 - Fases encontradas nas séries analisadas por DRX.	51
Tabela 17 - Ganho de massa do alumínio sem tratamento e do pino utilizado.	62

Sumário

RESUMO	VII
ABSTRACT	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XI
1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 FUNDIÇÃO	17
3.2 PÓ DE EXAUSTÃO DE AREIA DE FUNDIÇÃO	18
3.3 ESTUDOS COM USO DE PÓ DE EXAUSTÃO DE AREIA DE FUNDIÇÃO.....	19
3.4 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES E PLASMA ELETROLÍTICO.....	20
3.5 ESTUDOS COM USO DE PLASMA EM LIGAS DE ALUMÍNIO	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 PREPARO DO PÓ DE EXAUSTÃO DE AREIA DE FUNDIÇÃO.....	25
4.2 PREPARO DOS SUBSTRATOS DE LIGA DE ALUMÍNIO PARA DEPOSIÇÃO POR PEO	26
4.3 PROCESSAMENTO A PLASMA.....	27
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	29
4.4.1 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</i>	29
4.4.2 <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	29
4.4.3 <i>Espectroscopia por Infravermelho com Transformações de Fourier (FTIR)</i>	30
4.4.4 <i>Ângulo de contato e energia de superfície</i>	30
4.4.5 <i>Rugosidade</i>	31
4.4.6 <i>Espessura</i>	31
4.4.7 <i>Resistência mecânica dos revestimentos através do ensaio de desgaste por pino-sobre-disco</i>	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE EXAUSTÃO DE AREIA DE FUNDIÇÃO	34
5.1.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i>	34
5.1.2 <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	35
5.1.3 <i>Espectroscopia por Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)</i>	36

5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE LIGA ALUMÍNIO	37
5.2.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)</i>	37
5.2.2	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	38
5.2.3	<i>Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)</i>	39
5.2.4	<i>Ângulo de contato e energia de superfície</i>	40
5.2.5	<i>Rugosidade</i>	40
5.3	PROCESSAMENTO A PLASMA.....	40
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS DE PÓ DE EXAUSTÃO DE AREIA DE FUNDIÇÃO	41
5.4.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i>	i4
	1	
5.4.2	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	49
5.4.3	<i>Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)</i>	52
5.4.4	<i>Ângulo de contato e energia de superfície</i>	55
5.4.5	<i>Rugosidade</i>	58
5.4.6	<i>Espessura</i>	59
5.4.7	<i>Ensaio de desgaste por pino-sobre-disco</i>	62
6	CONCLUSÕES	65
7	TRABALHOS FUTUROS	68
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
9	APÊNDICE	75

1 INTRODUÇÃO

O setor industrial desenvolveu por bastante tempo atividades sem a devida preocupação com os recursos naturais e a quantidade de resíduos gerados. A crescente demanda da indústria e o alto consumo de matérias primas vêm despertando o interesse na questão ambiental, em particular a valorização de resíduos (BRANDÃO, 2006).

A valorização de resíduos consiste em reutilizá-los, propondo uma aplicação mais nobre do que a destinação final em aterros sanitários. Possibilitando assim, uma alternativa interessante de aproveitar boa parte dos materiais que normalmente estariam dispostos no solo, degradando o meio ambiente (BRANDÃO, 2006).

A indústria metalúrgica é grande consumidora de matérias-primas e conseqüentemente, grande geradora de resíduos. Os resíduos de fundição, como: areia, cavaco de usinagem e pó de exaustão são alguns dos resíduos gerados em seus processos (PEREIRA, 2014).

No processo de fundição são utilizadas toneladas de areia para a produção de moldes, onde são vazados os metais líquidos para a fabricação de peças. Após a solidificação do metal, esses moldes são quebrados. Uma parte do material que não pode ser reutilizado no processo, bem como os finos (ou pó de exaustão) que são captados no sistema de exaustão, são descartados como resíduos. Estima-se que para cada tonelada de metal fundido se tenha uma tonelada de areia de fundição descartada (KLINSKY, 2013).

No Brasil, o volume de areia de fundição descartada gira em torno de 3,34 milhões de toneladas/ano (ABIFA, 2012) e, em quase sua totalidade, estes resíduos são classificados como Classe II-A (não perigoso e não inerte) de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (SILVA, 2007).

Em decorrência do grande volume de areia e finos dispostos nos aterros sanitários, seus possíveis impactos ambientais, altos custos envolvidos nestas operações, ou mesmo por pressões legais e da sociedade, as empresas do setor de fundição vêm buscando desenvolver técnicas que visem o reaproveitamento destes resíduos (PEREIRA, 2014).

Apesar da possibilidade de conter elementos como metais pesados e resinas, a areia de fundição é uma excelente alternativa para aplicações. Vários estudos são realizados visando sua reutilização, em sua grande maioria envolvendo o setor da construção civil. São apresentados resultados positivos na aplicação destes materiais na confecção de pavimentos de concreto (WANATABE, 2004); como agregado em misturas asfálticas (PEREIRA, 2004;

CARNIN, 2008); em concreto asfáltico (LUVIZÃO, 2008); em massa cerâmica (KNOP, 2009); na confecção de concreto, tijolos cerâmicos e solo-cimento (SIDDIQUE e SINGH, 2011; SINGH e SIDDIQUE, 2012); e em argamassa (ARMANGE *et al.*, 2005; PEREIRA, 2014; OLIVEIRA, D. F. 2014).

Neste contexto, este trabalho visa estudar a aplicação deste resíduo, como revestimento cerâmico em liga de alumínio, obtido através da técnica de oxidação eletrolítica assistida por plasma (do inglês: *Plasma Electrolytic Oxidation* (PEO)). Os materiais encontrados em sua composição, como o Fe, Si, Ti e Al, possibilitam o uso alternativo neste processo. Os revestimentos obtidos foram caracterizados quanto a sua molhabilidade, composição química, morfologia e resistência ao desgaste, verificando assim uma aplicação mais nobre para este resíduo.

2 OBJETIVOS

Verificando a possibilidade de uso do resíduo como material mais nobre e iniciando uma nova proposta tecnológica de utilização desse material, este trabalho tem por objetivo estudar e caracterizar a deposição de pó de exaustão de areia de fundição em liga de alumínio 5052, através da oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO).

2.1 Objetivos específicos

- Caracterizar o pó de exaustão de areia de fundição quanto sua composição química, mineralógica e morfológica;
- Verificar a viabilidade de se depositar pó de exaustão de areia de fundição em substrato de alumínio da liga 5052 através da técnica de oxidação eletrolítica assistida por plasma;
- Analisar como os parâmetros de concentração e tempo influenciam na deposição do pó de exaustão de areia de fundição em substrato de alumínio através da técnica de oxidação eletrolítica assistida;
- Caracterizar os revestimentos obtidos quanto à sua composição, através das técnicas: MEV, EDS, DRX, FTIR, molhabilidade, rugosidade, espessura e resistência mecânica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

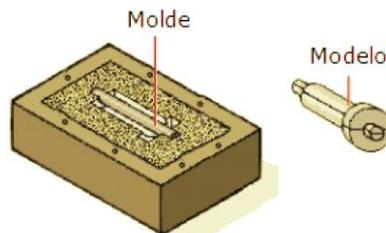
3.1 Fundição

A fundição consiste na produção de peças metálicas despejando-se um metal ou uma liga metálica fundida em um molde oco feito de areia (MATOS, 2002).

Para a moldagem em areia, é construído um molde (Figura 1) para cada peça a ser fundida e em seguida esse molde é quebrado para remover-se o fundido, ou seja, para desmoldá-lo. O molde é feito com a compactação de areia, em torno do modelo com toda a estrutura estando contida em uma caixa de moldagem (RIBEIRO, 2008).

O molde é feito geralmente em duas partes, uma superior e outra inferior. Se o fundido necessita ter regiões ocas, são feitos modelos separados denominados machos, que são colocados no interior da cavidade deixada pelo modelo do fundido. O espaço entre a cavidade e o macho é preenchida pelo metal líquido, que solidifica, formando a peça fundida (RIBEIRO, 2008).

Figura 1 - Esquema ilustrativo: modelo e molde de areia.



Fonte: Matos (2002).

Passada a fase de solidificação, a peça fundida é retirada do molde por um processo conhecido como desmoldagem. Assim, os machos são extraídos por impacto, a areia restante é removida e a peça fundida está pronta para as operações de usinagem (RIBEIRO, 2008).

O maior constituinte dos moldes de areia é a sílica (SiO_2), pois é encontrada com facilidade e em grandes quantidades, possui baixo custo e compatibiliza com a maioria dos ligantes (CORREIA, 2003).

A quantidade de sílica nos moldes de areia é superior a 90%, com o restante constituído de ligantes de argila, bentonita, caulinita e ilita com aproximadamente 2% da mistura. Na fundição de ferrosos, adiciona-se pó de carvão para melhorar o acabamento da superfície e inibir a descarbonetação da peça fundida (RIBEIRO, 2008).

Em 2012 o Brasil produziu 2.860 mil toneladas de fundidos e 3.343 mil no ano anterior. A maior queda em relação a 2011, se deu no segmento de fundidos de ferro (15,7%),

mas todos os segmentos registraram queda: aço, de 6,8 %; não-ferrosos, de 9,8 % (USINAGEM BRASIL, 2012).

A Tabela 1 apresenta o desempenho do Brasil no setor de fundição em 2015.

Tabela 1 - Produção fundidos no Brasil em 2015.

Material	Toneladas
Ferro Total	1.890.932
Aço Total	243.085
Não Ferrosos	181.880
Cobre	21.749
Zinco	1.266
Alumínio	153.949
Magnésio	4.916
Total Geral	2.315.897
Produção por dia (ton./dia)	9.264

Fonte: ABIFA (2015).

Ferros fundidos são ligas de Ferro-Carbono e a maioria dos ferros-fundidos contém no mínimo 2 % de carbono, silício (entre 1 e 3 %) e enxofre, podendo ou não haver outros elementos de liga. O ferro fundido é obtido diminuindo-se a porcentagem de carbono do ferro gusa (SANTOS, 2011).

Segundo Scheunemann (2005), para cada mil quilogramas de peça fundida são consumidos de oitocentos a mil quilogramas de areia, gerando-se resíduos que causam problemas ambientais como, por exemplo, a exploração de recursos e por serem tóxicos não devem ser descartados em áreas impróprias (CARNIN, 2008).

Grande quantidade de areia de fundição descartada poderia ser classificada, segundo a ABNT NBR 10004, como classe II B (inerte) (MARIOTTO, 2000). Porém as areias de retorno que passam pelo processo de regeneração podem ser classificadas como classe II A (não-perigoso, não inerte), pois podem conter materiais orgânicos e inorgânicos, como silicato de sódio, fenol e metais pesados, originados na etapa de vazamento. A areia de fundição após ser usada em moldes e machos de peças fundidas pode ter destinos diferentes como por exemplo recirculação, regeneração, reciclagem e descarte (OLIVEIRA, 2007).

3.2 Pó de exaustão de areia de fundição

O pó de exaustão de areia de fundição é gerado a partir da mistura de areia silicosa, carvão vegetal e bentonita na fabricação de moldes de areia para produção de peças metálicas

nas indústrias de fundição. Depois desses materiais serem misturados, eles são colocados em esteiras vibratórias onde o material é submetido a exaustores com o objetivo de retirar os finos do material que não farão parte da confecção dos moldes (RIBEIRO, 2008).

Os pós são retirados pois apresentam granulometria pequena assim prejudicando a saída de gases contidos no ferro fundido. Com a grande quantidade de matéria orgânica contida na composição química do pó de exaustão (33 %), se torna necessária a queima da areia antes que faça parte da composição da nova mistura para evitar o surgimento de “ocos” na cerâmica ocasionado pela volatilização de gases do carvão vegetal e da bentonita (RIBEIRO, 2008).

Assim, busca-se uma forma de utilização para este resíduo, valorizando seus compostos e encontrando uma solução mais nobre de utilização.

O pó de exaustão apresenta em sua composição elementos como ferro, silício, titânio e alumínio, mostrando-se um promissor material para ser utilizado como solução eletrolítica para revestimento de ligas de alumínio por plasma eletrolítico, podendo contribuir na incorporação de outros elementos no revestimento gerado sobre a peça e contribuir para a melhoria do desgaste mecânico desse substrato.

3.3 Estudos com uso de pó de exaustão de areia de fundição

Existem várias bibliografias que buscam alternativas de uso para os resíduos de fundição, tendo como objetivo desde a minimização da geração de resíduos até a reutilização em outras atividades. A Tabela 2 apresenta alguns desses estudos.

Tabela 2 - Bibliografias que buscam alternativas de uso para os resíduos de fundição.

Autor	Ano	Uso
WANATABE	2004	Areia de fundição residual como agregado na confecção de pavimentos de concreto
PEREIRA	2004	Viabilidade técnica e ambiental da incorporação da areia de fundição em matriz asfáltica
ARMANGE	2005	Utilização de areia residual de fundição para uso em argamassas
LUVIZÃO	2008	Viabilidade para reaproveitamento do resíduo areia de fundição intemperizado em concreto asfáltico usinado a quente
CARNIN	2008	Reaproveitamento do resíduo de areia verde de fundição como agregado em misturas asfálticas
KNOP	2009	Viabilidade da incorporação do pó de exaustão em massa cerâmica
SIDDIQUE, R; SINGH, G.	2011	Resíduos de areia de fundição em fabricação de concreto
SING, G; SIDDIQUE, R.	2012	Propriedades de resistência à abrasão e resistência do concreto contendo resíduos de areia de fundição
PEREIRA	2014	Formulação de argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos com incorporação de pó de exaustão de fundição
OLIVEIRA, D. F.	2014	Caracterização dos finos de areia de uma fundição e sua incorporação em argamassa de cimento

Fonte: O autor (2014).

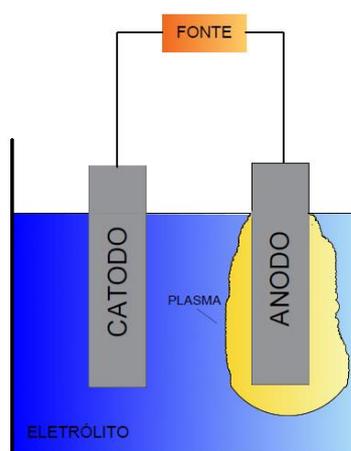
Os estudos apresentados mostram a viabilidade da utilização da areia de fundição e do pó de exaustão para vários fins, principalmente na área da construção civil. Porém, neste trabalho pretende-se propor uma utilização original para esse resíduo, avaliando a viabilidade de produção de revestimentos cerâmicos em liga de alumínio por oxidação eletrolítica assistida por plasma - PEO.

3.4 Tratamento de superfícies e plasma eletrolítico

A oxidação eletrolítica assistida por plasma, muitas vezes denominada oxidação eletrolítica a plasma (do inglês: *Plasma Electrolytic Oxidation - PEO*), é uma técnica de criação de plasma em meio aquoso, utilizando os processos conhecidos da eletrólise. Através dessa técnica pode-se tratar superfície de metais e produzir filmes de óxidos como alumina, titânia e sílica (YEROKHIN, 2004).

No tratamento superficial por eletrólise a plasma, a amostra a ser tratada é acoplada em um dos eletrodos (Figura 2) e imersa em uma solução eletrolítica. Uma diferença de potencial elétrico, mais elevada que a usada em eletrólise convencional, é aplicada. Essa tensão leva à formação de gás em torno da amostra, acompanhada por uma luminescência e micro-arcos, formando o plasma.

Figura 2 - Esquema de célula para o processo de oxidação por plasma eletrolítico.



Fonte: adaptado de Antonio (2011).

No PEO, o campo elétrico é maior na região do eletrodo, gerando um aquecimento na região vizinha. Tal aquecimento conduz à formação de uma região de vapor ao redor do eletrodo, em que a condutividade elétrica é muito menor que a da solução eletrolítica, ocorrendo uma queda de tensão dessa região, induzindo um campo elétrico dentro das bolhas separadas (YEROKHIN, 2004). Com o aumento da diferença de potencial, o plasma acaba se estendendo por todo o eletrodo.

Os fatores que influenciam os fenômenos da eletrólise a plasma são: tensão aplicada, temperatura de tratamento, geometria da amostra e propriedades do eletrólito (YEROKHIN, 1999).

3.5 Estudos com uso de plasma em ligas de alumínio

A Tabela 3 apresenta estudos com uso de resíduos para a produção de camadas protetivas com o uso de plasma em ligas de alumínio.

Tabela 3 - Bibliografias que buscam utilizar resíduo para a produção de camadas protetivas.

Autor	Ano	Uso
SUTAR <i>et al.</i>	2012	Concluiu que a lama vermelha demonstrou-se um bom recobrimento cerâmico para os metais testados (alumínio, aço-carbono, cobre e aço inoxidável) pelo método de pulverização a plasma (plasma spraying) e tiveram boa resistência ao desgaste
SATAPATHY <i>et al.</i>	2013	Utilizou o processo PEO para obter filmes de lama vermelha em cobre, alumínio, aço macio e aço inox, obtendo filmes de espessura entre 170-210 µm
ANTUNES, M. L. P.; SOTTOVIA, L.; SOUZA, J. A. S.; RANGEL, E. C.; CRUZ, N. C.; BOHNER, N. V.	2014	Estudo de viabilidade de produção de filmes finos cerâmicos a partir de resíduo de caulim, utilizando plasma eletrolítico em liga de alumínio
ANTUNES, M. L. P.; CRUZ, N. C.; DELGADO, A.O., DURRANT, S.F., BOTOLETO, J.R., LIMA, V.F., SANTANA, P.L., CASELI, L., RANGEL, E.C.	2014	Viabilidade de produção de filmes finos a partir de lama vermelha por RF sputtering e PIII
SOTTOVIA, L.; ANTUNES, M. L. P.; ANTONIO, C.A., CRUZ, N.C. e RANGEL, E.C.	2015	Produção de filmes finos em liga de alumínio 5052 por PEO com eletrólito contendo lama vermelha
SOTTOVIA, L.	2015	Utilização de lama vermelha para a deposição de filmes cerâmicos em liga de alumínio por plasma eletrolítico

Fonte: O autor (2015).

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). 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).

Para o revestimento de óxidos em ligas de alumínio, a literatura cita soluções de eletrólitos que promovam a rápida dissolução do alumínio como: NaCl, NaOH, NaClO₃, HCl, NaNO₃ (YEROKHIN, 1999). O revestimento obtido será formado pela oxidação do substrato e pela incorporação de substâncias provenientes do eletrólito.

Ainda quanto aos estudos de Yerokhin (1999), observou-se deposições por PEO, utilizando-se de 2 a 20 g/L de silicato de sódio Na₂SiO₃, variando-se o tempo de 3 a 5 minutos. Constatou-se resultados de revestimentos contendo alumina Al₂O₃, Al-Si-O e mulita SiO₂, apresentando maiores espessuras e maior uniformidade nos revestimentos. A alumina e a mulita possuem propriedades como dureza, estabilidade de temperaturas, isolamento elétrico, alta resistência ao desgaste e alta resistência à corrosão, mesmo a altas temperaturas.

De acordo com Dehnavi *et al.* (2014) e Guohua (2006) revestimentos cerâmicos de alumina tem grande potencial, sendo muito resistentes ao desgaste e a corrosão. Em seus trabalhos foram produzidos revestimentos em substratos de ligas de alumínio em solução de silicato, obtendo-se elevada concentração de alumina Al₂O₃ e mulita SiO₂. Guohua (2006) por análise EDS, indica que os elementos de silício estão localizados principalmente no exterior da região do revestimento.

A vida útil dos componentes fabricados a partir de ligas à base de alumínio pode ser drasticamente aumentada através da aplicação de revestimentos cerâmicos. Voevodin (1996), obteve revestimentos cerâmicos com Al-Si-O. Foram formados compostos Al₂O₃-SiO₂ em consequência de processo entre alumínio e silício. Assim, a aplicação deste revestimento faz com que a taxa de desgaste diminua.

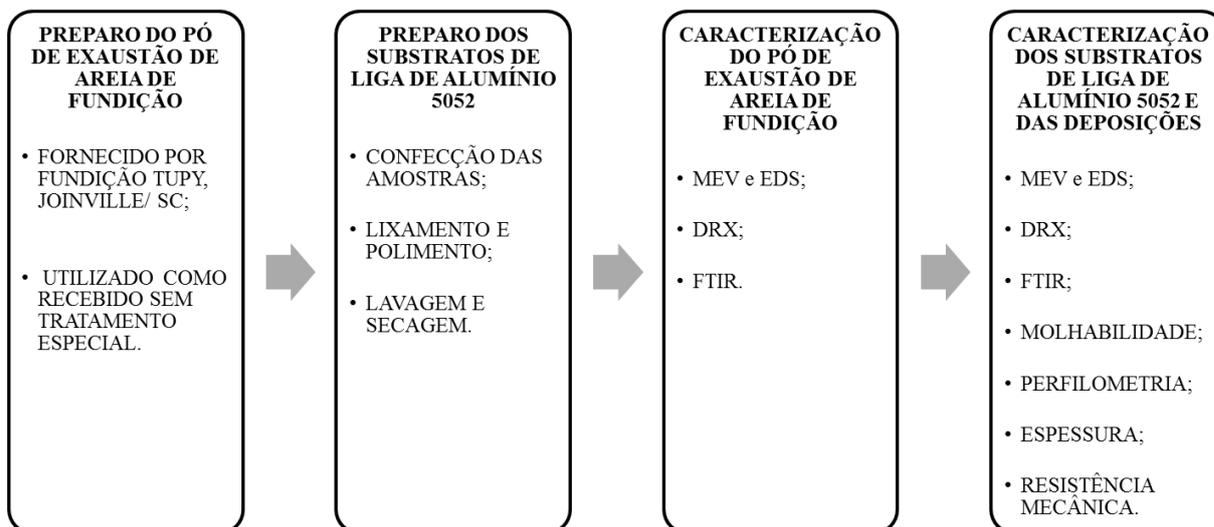
Oliveira (2010) e Antonio (2011) utilizaram em suas pesquisas o silicato de sódio (Na₂SiO₃) na solução eletrolítica para deposições em placas de alumínio por plasma eletrolítico.

Assim, visando a utilização do resíduo pó de exaustão, rico em silício, como substituto do silicato de sódio (Na_2SiO_3), valorizando seus compostos e buscando uma solução mais nobre de utilização, este trabalho propõe o seu uso para a produção de revestimentos cerâmicos, como filme de proteção em uma superfície de liga de alumínio 5052.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, na Figura 3, é apresentado um fluxograma mostrando sucintamente a metodologia do estudo.

Figura 3 - Fluxograma da metodologia.



Fonte: O autor (2016).

4.1 Preparo do pó de exaustão de areia de fundição

O pó de exaustão de areia de fundição (Figura 4) foi fornecido por uma planta industrial da fundição Tupy, localizada em Joinville, Santa Catarina. Esse material foi utilizado para produção de revestimentos cerâmicos em liga de alumínio 5052, como recebido, não sendo feito nenhum tratamento especial.

Figura 4 - Pó de exaustão de areia de fundição.



Fonte: O autor (2016).

Os elementos do resíduo fornecido pela fundição Tupy foram caracterizados por espectroscopia de fluorescência de raios-X, no Centro de Tecnologia-LDCM em Materiais da Instituição SENAI em Criciúma/SC e sua composição esta apresentada na Tabela 4.

O material analisado é composto em sua maioria por sílica (83,13 %) óxido de alumínio (9,61 %) e óxido de ferro (4,13 %) além de outros elementos em pequenas quantidades.

Tabela 4 - Análise química e de absorção atômica do pó de exaustão.

Elemento	Teor (%)
SiO ₂	83,13
Al ₂ O ₃	9,61
Fe ₂ O ₃	4,13
K ₂ O	1,59
TiO ₂	0,50
MgO	0,45
CaO	0,25
Na ₂ O	0,25
MnO	0,05
P ₂ O	0,04

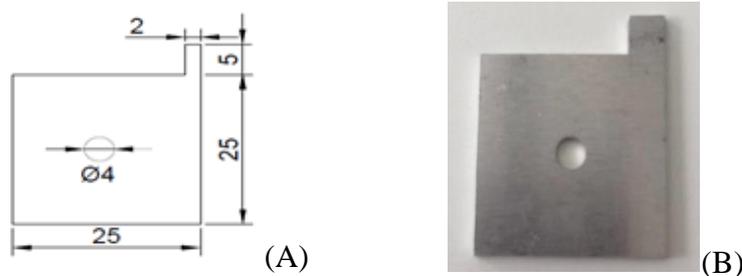
Fonte: Pereira (2014).

4.2 Preparo dos substratos de liga de alumínio para deposição por PEO

O substrato que foi utilizado para as deposições é composto de uma liga de alumínio 5052 com a seguinte composição em massa: de 0,10 % de Cu, 0,10 % de Mn, 0,10 % de Zn, 0,15 a 0,35 % de Cr, 0,25 % de Si, 0,40 % de Fe, 2,2 a 2,8 % de Mg e a porcentagem restante de alumínio (ABNT, 2006).

Os substratos, como apresentados na Figura 5, possuem a dimensão: 25 x 25 x 1,3 mm, foram preparadas com um apêndice para a fixação no sistema eletrolítico e são providos de um furo central (diâmetro de 4 mm) para ensaios de resistência mecânica.

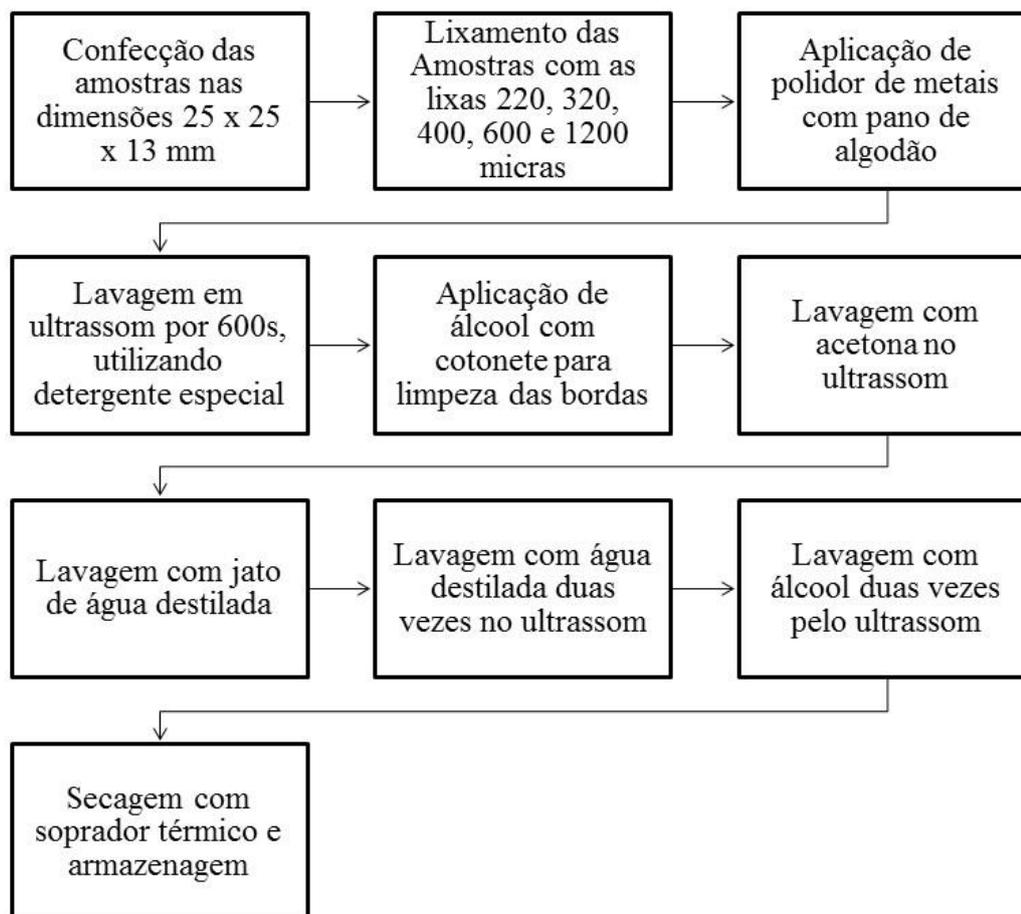
Figura 5 - Geometria (mm) (A) e substrato utilizado para deposições (B).



Fonte: O autor (2015).

Os substratos foram polidos com lixas de 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh, obtendo-se o polimento final com o auxílio de uma micro retífica e agente polidor. Em seguida as amostras foram limpas com detergente especial, acetona, álcool e água destilada em ultrassom. As amostras foram preparadas conforme o fluxograma apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Fluxograma das etapas de preparação das amostras.

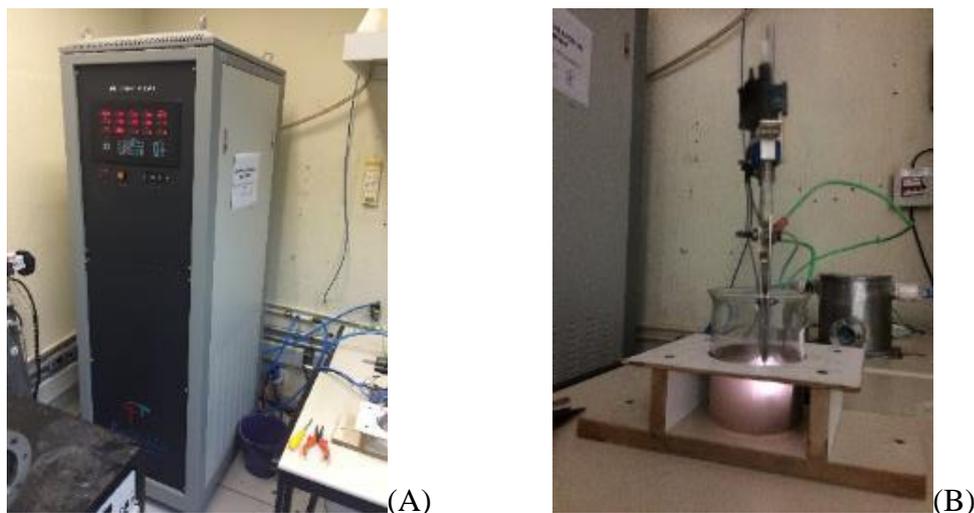


Fonte: O autor (2016).

4.3 Processamento a plasma

Os revestimentos foram depositados por oxidação eletrolítica a plasma, sendo a fonte de tensão MAO-30 da Plasma Technology Ltd. do Laboratório de Plasmas Tecnológicos LapTec da UNESP Sorocaba, Figura 7. As principais especificações técnicas da fonte são apresentadas na Tabela 5.

Figura 7 - Sistema do plasma eletrolítico: Fonte de tensão (A) e Sistema de eletrólise (B).



Fonte: O autor (2015).

Tabela 5 - Principais especificações da fonte de tensão.

Voltagem	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].

O sistema de eletrólise é constituído pelos eletrodos com o substrato de liga de alumínio fixado no anodo, onde foram depositados os filmes cerâmicos. E 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 solução eletrolítica foi preparada com pó de exaustão, água destilada e 2 pastilhas de hidróxido de potássio (para atingir a condutividade necessária) nas concentrações de 5 g/L e 10 g/L de pó de exaustão.

O plasma eletrolítico foi obtido aplicando-se uma diferença de potencial de 650 V, frequência de 200 Hz e utilizando tempo de deposição de 300 s, 600 s e 900 s. Os revestimentos estudados neste trabalho foram obtidos variando-se a concentração da solução e o tempo de revestimento. A Tabela 6 apresenta a denominação das amostras (Série) e os parâmetros utilizados para sua obtenção.

Tabela 6 - Parâmetros variados no planejamento experimental.

Série	Concentração (g/L)	Tempo (segundos)
1	5	300
2	5	600
3	5	900
4	10	300
5	10	600
6	10	900

Fonte: O autor (2015).

4.4 Técnicas de caracterização

Foi feita a caracterização do resíduo pó de exaustão de areia de fundição, do substrato de alumínio e das amostras utilizando as técnicas analíticas a seguir.

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A morfologia das amostras foi analisada por micrografias obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e a composição elementar foram determinadas através da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS/MEV).

Para isso, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6010LA do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da UNESP de Sorocaba. As amostras foram colocadas em um porta amostras sendo fixadas por fita de carbono. Ambas as análises (microscopia e espectroscopia) foram realizadas com a mesma amostra.

A análise elementar do pó de exaustão de areia de fundição foi feita pelo mapeamento dos elementos: silício, alumínio, ferro, magnésio, titânio, sódio, potássio e cálcio.

Para a realização das análises foram escolhidas quatro regiões diferentes de cada amostra, com os aumentos de 950, 2500, 5000 e 9500 vezes, utilizando o *spot size* de aproximadamente 4 nm de diâmetro. Além disso, três regiões distintas foram analisadas quantitativamente por pontos, cada uma com seis pontos, dando um total de 18 pontos, por amostra.

4.4.2 Difração de raios-X (DRX)

A cristalinidade das amostras foi avaliada pela técnica de difração de raios X, a fim de identificar as fases minerais presentes. Para isso, foi utilizado um difratômetro Panalytical

X'Pert Pro do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da UNESP de Sorocaba, que usa radiação de Cu-K α ($\lambda= 1,54$ nm). As análises foram feitas no modo Theta-2Theta, nas condições de 45 kV, 40 mA, fenda divergente fixa de 1° a 2° e varredura dos ângulos de 10° a 80°. Uma amostra do pó de exaustão foi compactada em um suporte para a análise, utilizou-se um passo de 0,01 e tempo por passo de 35 segundos e para os revestimentos, foi utilizado um passo de 0,03 e o tempo por passo foi de 1 segundo.

4.4.3 Espectroscopia por infravermelho com transformações de Fourier (FTIR)

As amostras foram caracterizadas por Espectroscopia de Absorção na Região do infravermelho, no modo de transmitância, através do equipamento espectrômetro Jasco FTIR-410, que encontra-se no Laboratório de Plasmas Tecnológicos LaPTec da UNESP de Sorocaba.

A técnica de FTIR se baseia nas vibrações de moléculas (OLIVEIRA, 2010), fornecendo um espectro de absorção. 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.

4.4.4 Ângulo de contato e energia de superfície

A molhabilidade é medida através do ângulo de contato da gota de água deionizada (produzida pela micro-seringa) com a superfície da amostra.

As duas características (molhabilidade e energia de superfície) foram analisadas pelo Goniômetro Ramé-Hart, inc. modelo n°100-000 do Laboratório LaPTec de Sorocaba, (Figura 8). 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 μ L. As imagens são enviadas ao programa de computador *DropImage* que calcula os ângulos de contato.

Foram aplicadas quatro gotas em áreas diferentes das amostras, cada gota sendo medida dez vezes, perfazendo um total de 40 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.

As amostras foram analisadas durante vinte semanas após a deposição.

Figura 8 - Goniômetro usado nas análises de molhabilidade e energia de superfície (A e B).



Fonte: O autor (2015).

4.4.5 Rugosidade

A rugosidade dos revestimentos obtidos por plasma eletrolítico e do substrato sem tratamento foram medidas com o perfilômetro Veeco DekTak no Laboratório de Plasmas Tecnológicos, LaPTec, da UNESP de Sorocaba. Cada amostra foi medida 10 vezes, em diferentes regiões, obtendo-se assim uma média aritmética. A rugosidade dos revestimentos foi calculada a partir da média dos valores de Ra (que é a média aritmética dos desvios de medição em relação uma linha base encontrados pelo perfilômetro). O equipamento foi operado com os parâmetros de análise da Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros utilizados para a análise das amostras.

Raio de Ponta	12,5 μm
Duração de Medida	15 segundos
Força Aplicada	3 mg
Comprimento de Análise	2000 μm
Resolução	0,44 μm /amostra

Fonte: O autor (2015).

4.4.6 Espessura

As espessuras dos revestimentos foram verificadas através da Microscopia Eletrônica de Varredura e de Espectroscopia de Energia Dispersiva. Para isso, foi feito um corte transversal dos substratos tratados por PEO em uma serra *cut off* Teclago CM40 e embutidos em uma resina de poliéster Teclago. Em seguida, lixados por uma politriz Teclago PVV, com as lixas de 320, 420, 800 e 1200 mesh e polidos com o auxílio de um agente polidor de alumina e feltro. E então metalizados e analisados por MEV/EDS. A Figura 9 apresenta a amostra preparada.

Figura 9 - Seis amostras diferentes embutidas e lixadas para 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 auxiliou na medição da espessura e identificou a composição sabendo o que é revestimento e o que é substrato.

4.4.7 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 está localizado no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da UNESP de Sorocaba e conta com um plano circular ligado a um motor, ajuste de rotação, um braço com suporte para pino e carga.

Os testes foram feitos de acordo com os parâmetros da Tabela 8. 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.

Tabela 8 - Parâmetros do ensaio de desgaste por pino-sobre-disco.

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

Fonte: O autor (2016).

O pino de aço utilizado foi 9861 HSS M2, com a seguinte composição nominal em porcentagem de massa (Tabela 9), de acordo com a ABNT.

Tabela 9 - 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.

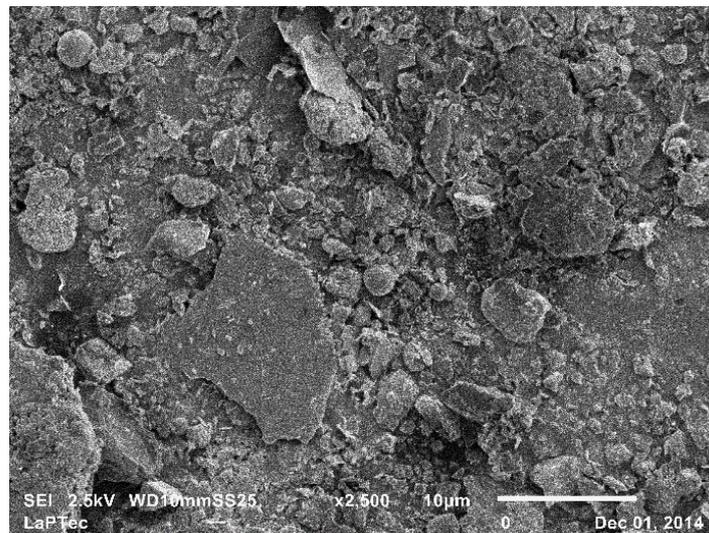
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do pó de exaustão de areia de fundição

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A Figura 10 mostra que o pó de exaustão é composto de partículas de diferentes formas e tamanhos.

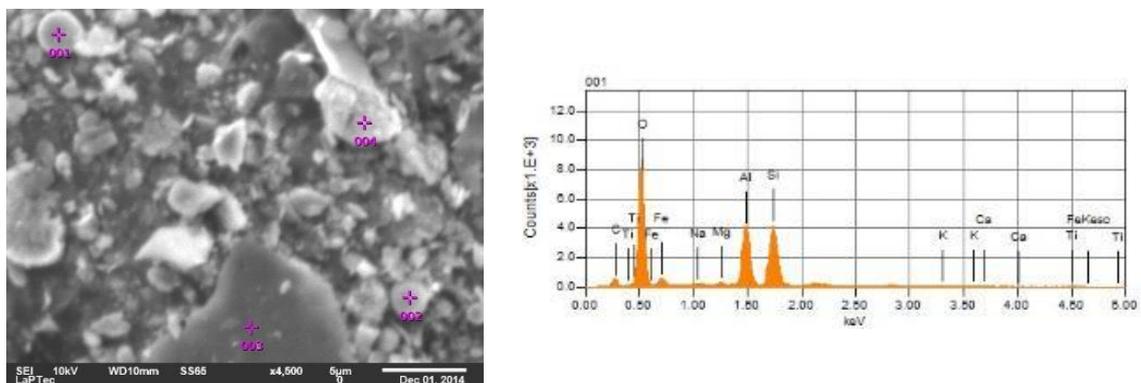
Figura 10 - Micrografia do pó de exaustão vista por MEV.



Fonte: O autor (2014).

Os resultados da análise por EDS (Figura 11) mostraram que as partículas de menor tamanho ($< 2 \mu\text{m}$) são constituídas por ferro e as partículas de maior tamanho ($> 5 \mu\text{m}$) são de silício e alumínio. Também observou-se a presença de titânio, oxigênio, sódio, magnésio, potássio e cálcio.

Figura 11 - Análise de EDS por pontos.



Fonte: O autor (2014).

Os resultados da análise semi quantitativa por EDS (Figura 11) são apresentados na Tabela 10, que apresenta a média das porcentagens em massa de cada elemento encontrado nos pontos analisados.

Tabela 10 - Porcentagem em massa dos elementos encontrados pelo EDS para o resíduo.

O	Si	Al	Fe	Mg	Ti	Na	K	Ca
52,33	15,53	12,76	3,21	0,43	0,42	0,37	0,36	0,09

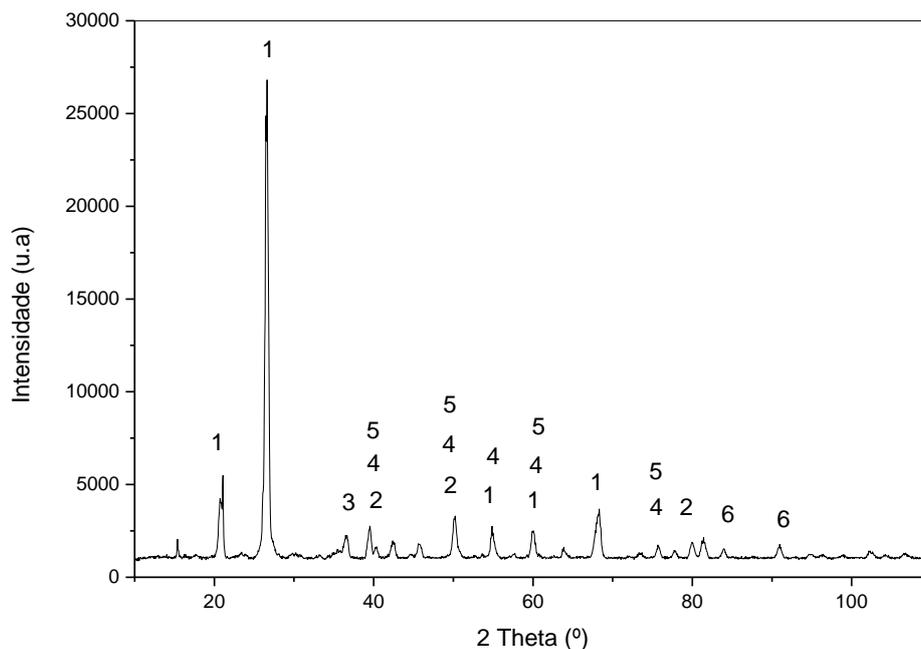
Fonte: O autor (2014).

A Tabela 10 apresenta a composição encontrada por EDS com grande porcentagem de oxigênio, silício, seguida por alumínio e ferro, e os demais elementos em menor quantidade. Estes resultados são compatíveis com a composição observada por medida de fluorescência de raios-X (PEREIRA, 2014), como apresentado anteriormente na Tabela 4, seção 4.1, em materiais e métodos.

5.1.2 Difração de raios-X (DRX)

Os resultados obtidos por DRX para análise do pó de exaustão são apresentados na Figura 12. A análise dos difratogramas permitiu identificar os picos correspondentes ao quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), óxido de potássio (K_2O), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de sódio (Na_2O) e periclase (MgO).

Figura 12 - Difratograma do pó de exaustão de areia de fundição. 1: Quartzo; 2: Hematita; 3: Óxido de Potássio; 4: Óxido de Alumínio, 5: Óxio de Sódio e 6: Periclase.



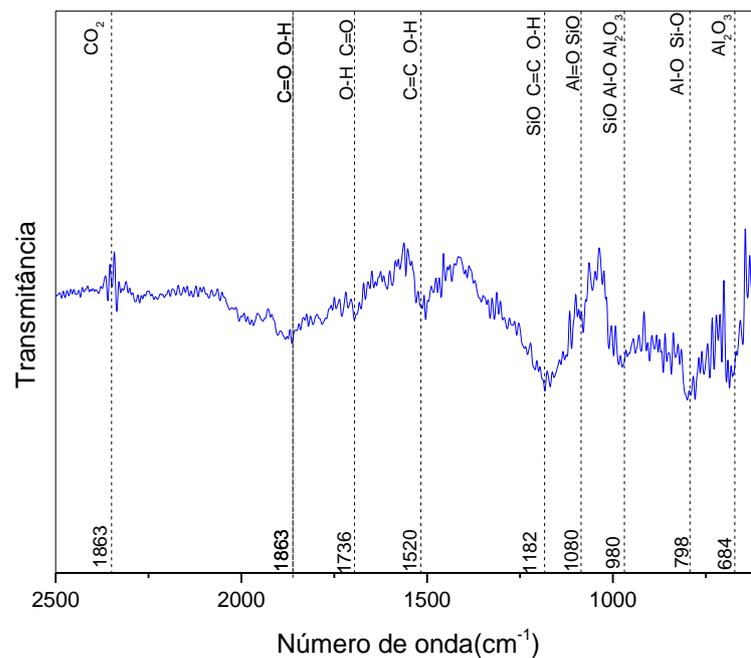
Fonte: O autor (2016).

Comparando os elementos encontrados no difratograma observa-se que é a mesma da composição encontrada por fluorescência de raios-X (PEREIRA, 2014). Sendo os seguintes elementos: silício, ferro, potássio, alumínio, sódio e magnésio. Assim sabe-se que o silício está na forma de quartzo (SiO_2), o ferro na forma de hematita (Fe_2O_3), o potássio na forma de óxido de potássio (K_2O), o alumínio na forma de óxido de alumínio (Al_2O_3), o sódio na forma de óxido de sódio (Na_2O_2) e o magnésio na forma de periclase (MgO).

5.1.3 Espectroscopia por infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

O pó de exaustão de areia de fundição foi analisado quanto às suas ligações químicas por espectroscopia de infravermelho, e o espectro de FTIR obtido é apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Espectros obtidos por FTIR para o pó de exaustão no modo de transmitância.



Fonte: O autor (2016).

Foram encontradas bandas de absorção em 1736 e 1863 cm^{-1} que estão relacionadas ao estiramento de grupos de C=O (NAKAMOTO, 1986).

As bandas correspondentes aos números de ondas 1528 e 1863 cm^{-1} podem estar relacionadas as ligações O-H, que estão associadas à umidade atmosférica (KLOPROGGE *et al.*, 2002).

As ligações de Si-O são observadas nas bandas 980 e 1182 cm^{-1} , e podem ser referentes ao quartzo (UNIVERSITY OF TARTU, 2015). Santos (2011), ainda identifica bandas correspondentes ao silício em 1090, 798 e 779 cm^{-1} .

As bandas correspondentes ao Al-O foram identificadas por (NIELSEN, 2013) em 980 e 798 cm^{-1} , também para o Al=O em 1080 cm^{-1} e para Al_2O_3 em 980 e 684 cm^{-1} . Em 970 cm^{-1} foi observada outra banda de absorção relacionada as ligações Al-O do óxido de alumínio (HAANAPPEL, 1995).

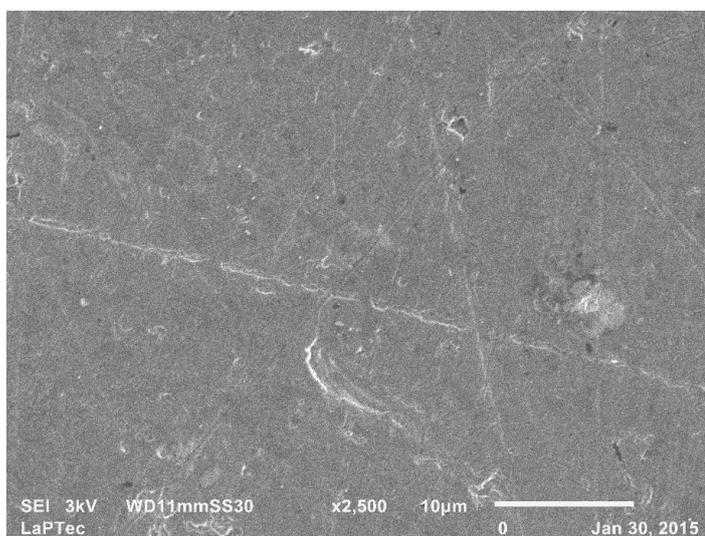
Resumidamente para o pó de exaustão foram identificadas as bandas correspondentes as ligações C=O, O-H, Si-O, Al-O, Al=O e Al_2O_3 . Resultados estes que estão de acordo com os observados por DRX e Fluorescência de Raios X desse resíduo.

5.2 Caracterização dos Substratos de liga alumínio

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS)

A Figura 14 apresenta uma micrografia da superfície do substrato de alumínio após polimento e limpeza, antes da deposição a plasma vista ao MEV. A superfície é lisa a olho nu, porém nota-se que ainda existem pequenas imperfeições e marcas de polimento na imagem ao microscópio.

Figura 14 - Micrografia da superfície da liga de alumínio 5052 polida e sem tratamento.



Fonte: O autor (2015).

A Tabela 11 apresenta a porcentagem em massa de cada elemento encontrado por análise de EDS para o substrato.

Tabela 11 - Porcentagem em massa dos elementos encontrados pelo EDS.

Elemento	Porcentagem em massa atômica
Al	75,83
C	13,48
O	7,19
Fe	4,79
Mg	2,13
Cr	0,66
Si	0,65
Mn	0,44

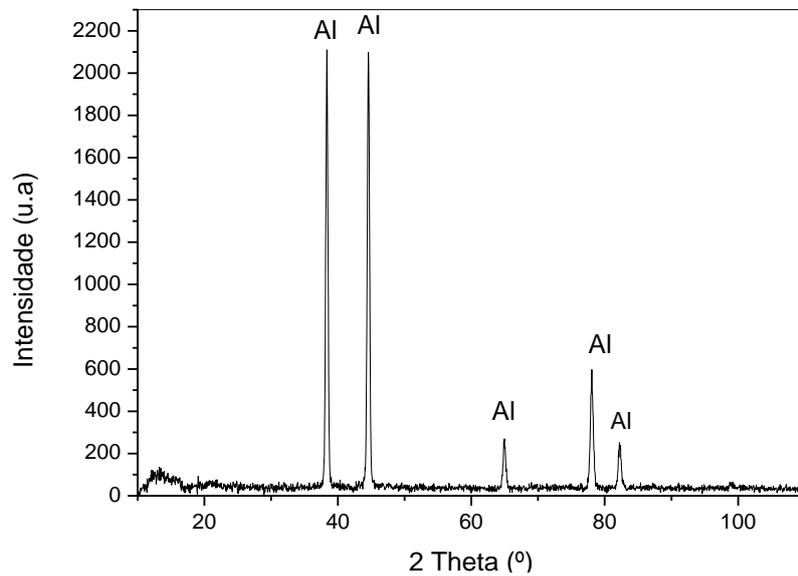
Fonte: O autor (2014).

A análise por EDS do substrato obtida por mapeamento, mostra a predominância de alumínio, a presença de carbono, oxigênio, ferro, magnésio, cromo, silício e manganês, o que se mostra de acordo com os dados da Liga 5052 apresentados pela ABNT NBR 6834:2006, Alumínio e suas ligas - composição química.

5.2.2 Difração de raios-X (DRX)

O substrato de alumínio foi analisado quanto a sua cristalografia, através da difração de raios-X, sendo encontrado o padrão de alumínio metálico nos ângulos aproximados de 38°; 44°; 64°; 78°; 82°, como mostra a Figura 15.

Figura 15 - Difratoograma do substrato de alumínio polido e sem tratamento, onde Al corresponde ao padrão de alumínio metálico.

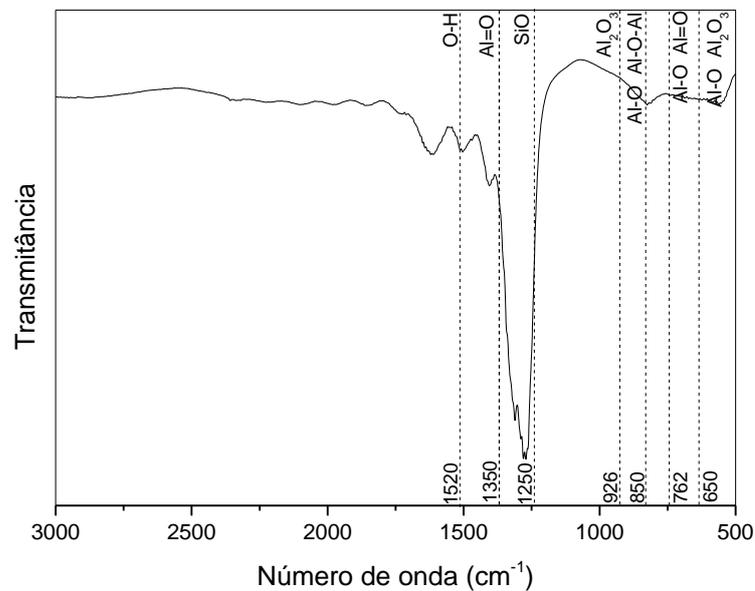


Fonte: O autor (2015).

5.2.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

O espectro de FTIR obtido do substrato de alumínio de liga 5052 foi analisado e é apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Espectro obtido por FTIR para o substrato de alumínio de liga 5052.



Fonte: O autor (2016).

Foram encontradas as seguintes bandas correspondentes as ligações químicas, Al-OH, Al=O, Al₂O₃, Al-O-Al e Al-O. Segundo NIELSEN (2013) as bandas correspondentes a

Al=O foram encontradas em 1080 e 762 cm^{-1} , Al_2O_3 em 926 e 650 cm^{-1} , e Al-O em 850 e 762 cm^{-1} .

5.2.4 Ângulo de contato e energia de superfície

Os resultados para o teste de molhabilidade podem ser vistos na Tabela 12, onde é apresentado o ângulo de contato para a água e o diiodometano do substrato de alumínio polido e limpo.

Tabela 12 - Teste de molhabilidade para a placa de alumínio.

Experimento	Ângulo de contato com água (Graus)	Ângulo de contato com diiodometano (Graus)	Energia de superfície total (Dyn/cm) (Método Harmônico)	Energia de superfície total (Dyn/cm) (Método Geométrico)
Alumínio	$70,0 \pm 0,1$	$40,9 \pm 0,1$	$52,7 \pm 0,06$	$46,6 \pm 0,06$

Fonte: O autor (2015).

Obteve-se um ângulo de contato com a água de $(70,0 \pm 0,1)$, indicando que a superfície de alumínio é hidrofílica, com ângulo médio menor que 90° . O ângulo de contato com o diiodometano foi $(40,9 \pm 0,1)$, a energia de superfície (método harmônico) $(52,7 \pm 0,06)$ Dyn/cm e energia de superfície (método geométrico) $(46,6 \pm 0,06)$ Dyn/cm.

5.2.5 Rugosidade

A rugosidade Ra de uma amostra de alumínio sem tratamento a plasma e polida foi de $3,8 (\pm 1,1)$ μm .

5.3 Processamento a plasma

A densidade de corrente foi acompanhada em todas as deposições, a cada minuto, obtendo-se a média final, Tabela 13. De acordo com Yerokhin *et al.* (1999), a densidade de corrente do processo PEO deve estar entre 0,01 e 0,3 A/cm^2 . Assim sendo, todas as deposições estudadas estão nesse intervalo.

Tabela 13 - Média da densidade de corrente.

Séries	Densidade de Corrente (A/cm²)
1	0,06
2	0,07
3	0,07
4	0,08
5	0,07
6	0,07

Fonte: O autor (2015).

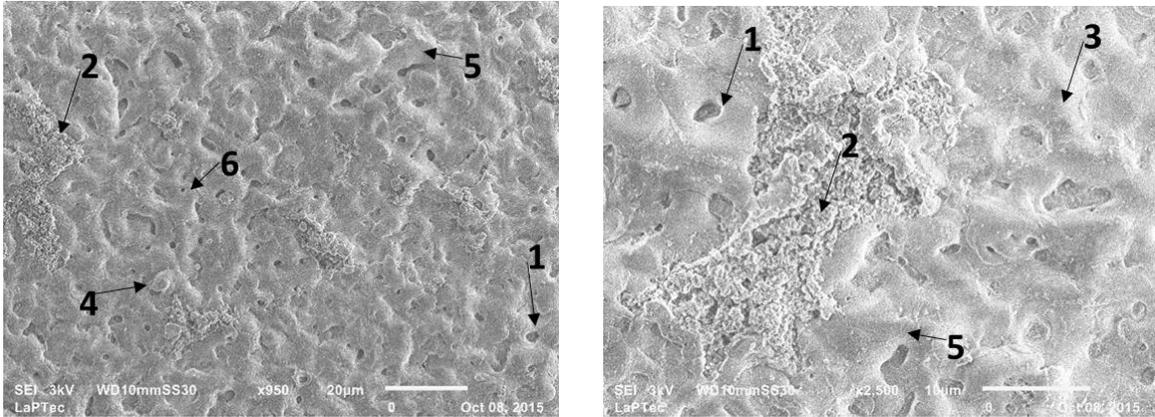
5.4 Caracterização dos revestimentos de pó de exaustão de areia de fundição

5.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

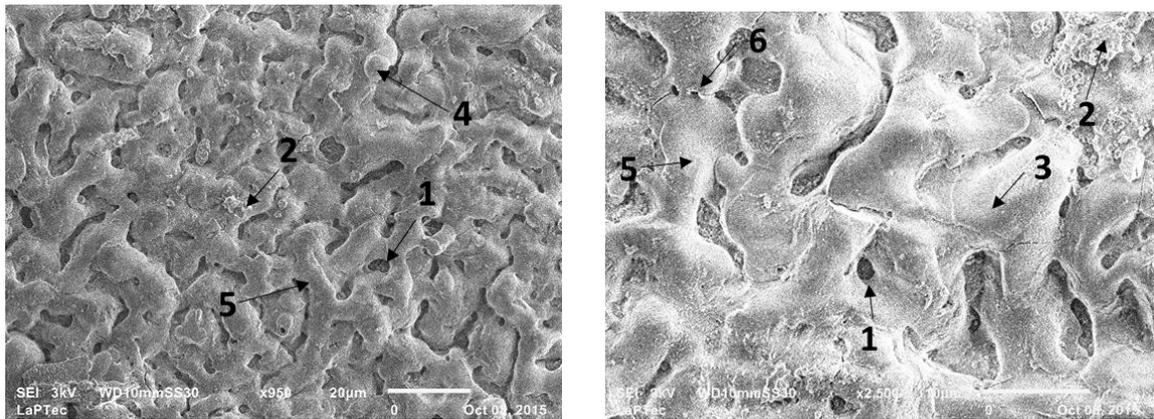
A seguir (Figuras 17 e 18) são apresentados os resultados das morfologias dos revestimentos obtidos a partir do pó de exaustão, analisados por MEV, separados por séries e obtidos com os aumentos de 2500 e 950 vezes.

Figura 17 - Micrografias dos revestimentos das séries 1, 2 e 3. O número 1 indica poro; 2: parte granular; 3: parte lisa; 4:esferóide; 5: estrutura de coalescência e 6: microporos.

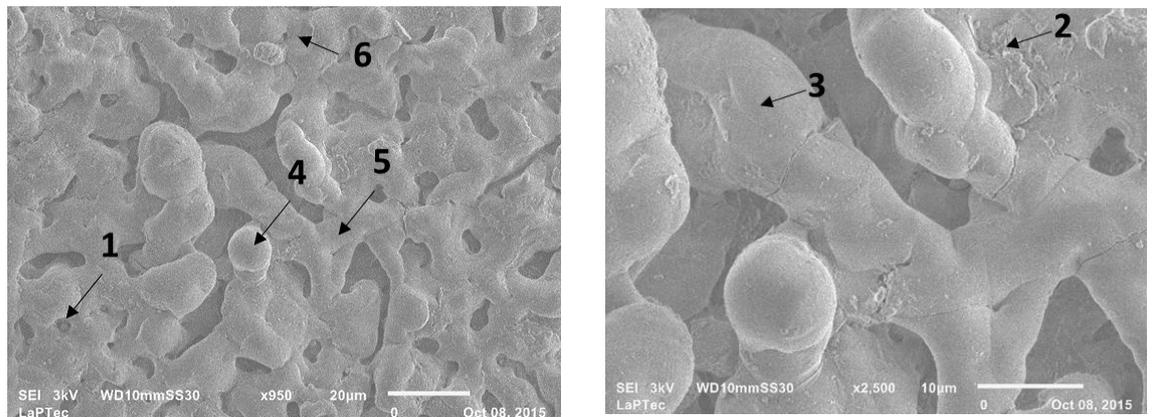
Série 1: Parâmetros variados: 5 g/L, 200 Hz e 300 segundos.



Série 2: Parâmetros variados: 5 g/L, 200 Hz e 600 segundos.



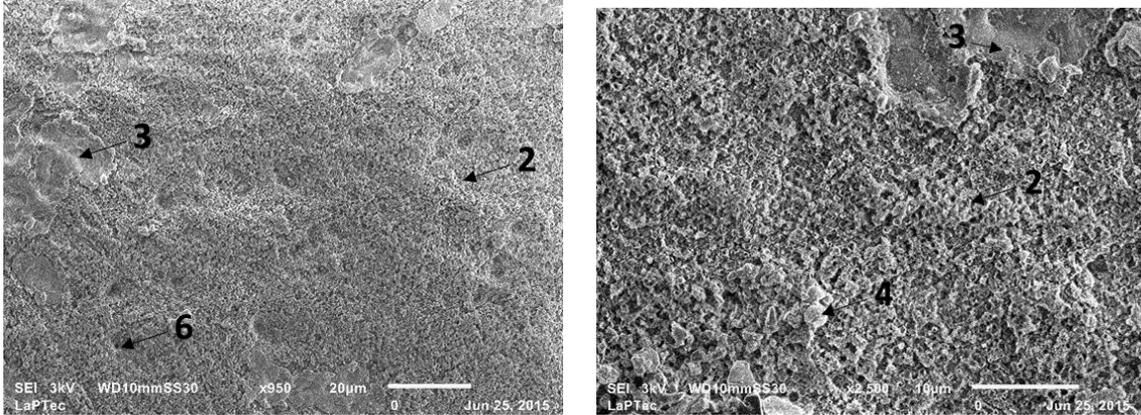
Série 3: Parâmetros variados: 5 g/L, 200 Hz e 900 segundos.



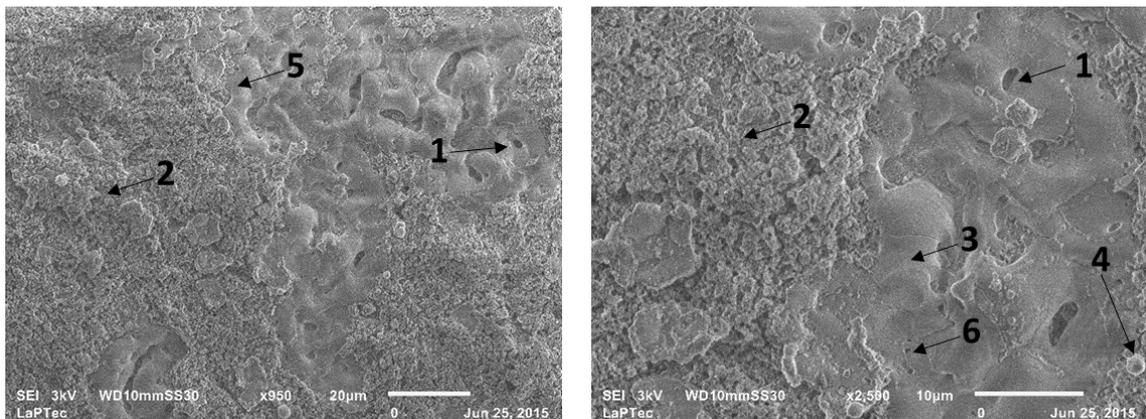
Fonte: O autor (2015).

Figura 18 - Micrografias dos revestimentos das séries 4, 5 e 6. O número 1 indica poro; 2: parte granular; 3: parte lisa; 4:esferoide; 5: estrutura de coalescência e 6: microporos.

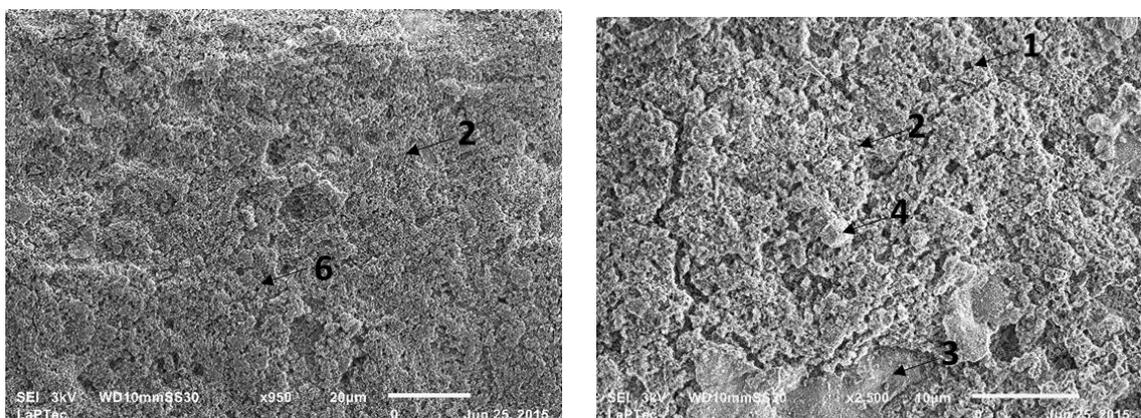
Série 4: Parâmetros variados: 10 g/L, 200 Hz e 300 segundos.



Série 5: Parâmetros variados: 10 g/L, 200 Hz e 600 segundos.



Série 6: Parâmetros variados: 10 g/L, 200 Hz e 900 segundos.



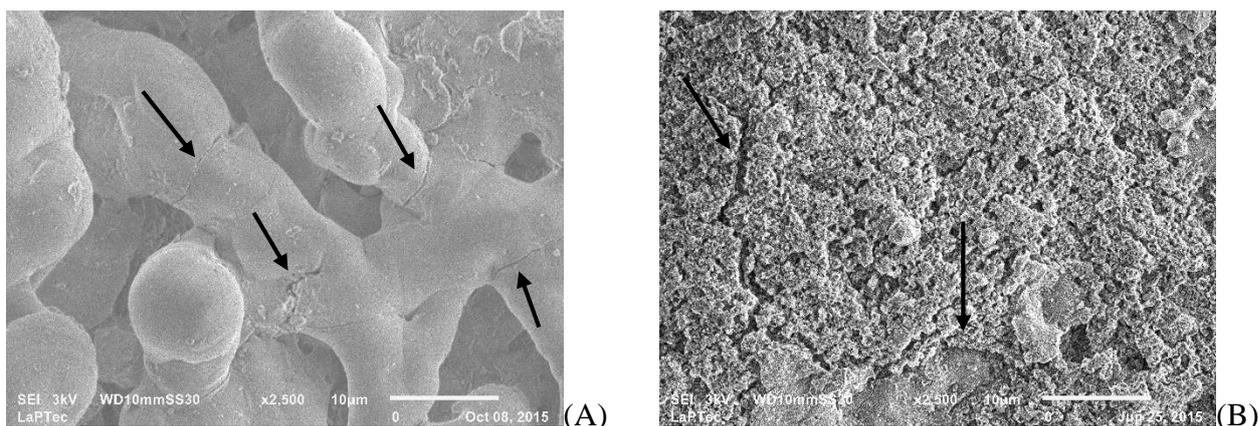
Fonte: O autor (2015).

Para todas as amostras foi verificada a presença de estruturas de coalescência, poros, partes granulares, áreas lisas e esferoides. Segundo Gupta *et al.*(2007), esferoides e poros

são típicos de PEO. Poros são originados pelas descargas elétricas (HUSSEIN *et al.*, 2010). De acordo com (SANTOS *et al.*, 2000), coalescência é um fenômeno da alumina que só ocorre em altas temperaturas.

A Figura 19 (A e B) apresenta imagens de rachaduras encontradas nas séries 3 (5 g/L e 900 s), e 6 (10 g/L e 900 s).

Figura 19 - Rachaduras das séries 3 (A) e série 6 (B).



Fonte: O autor (2015).

Rachaduras são resultado do estresse térmico, são provenientes do derretimento e rápido resfriamento do metal (LIU *et al.*, 2014; YEROKHIN *et al.*, 1999).

O aumento da concentração da solução eletrolítica muda completamente a estrutura de revestimento. O aumento do tempo de deposição faz surgir rachaduras na superfície e revestimentos de menor aderência.

Na análise morfológica das séries 1 (5 g/L e 300 s) e 2 (5 g/L e 600 s) observa-se poros menores que 5 µm. 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. Já para a série 3 (5 g/L e 900 s) pode-se observar a ocorrência de poros maiores que 5 µm no revestimento. Há um aumento do tamanho de poros, indicando que maior tempo de deposição provoca um aumento no tamanho de poros.

Os revestimentos obtidos nas séries 4, 5 e 6, onde a concentração aumentou, apresentaram estrutura de coalescência recobertas por uma parte granular.

Comparando-se as deposições das seis séries observou-se que o aumento da concentração influenciou na morfologia dos revestimentos. Nos revestimentos de maior concentração ocorre o surgimento de partes granulares que sobrepõem as estruturas de coalescência.

Características das superfícies dos substratos que se obteve da solução com o resíduo são muito parecidas com a morfologia que se tem de substratos quando as soluções são de silicato. Observa-se resultados muito parecidos com os apresentados por Dehnavi *et al.* (2014) e Guohua (2006). As imagens que se obtém tanto para a concentração de 5 g/L como para a de 10 g/L são muito parecidas com que se observa na literatura para substratos de alumínio usando solução de silicatos.

Portanto os resultados obtidos com o uso do resíduo estão apresentando as mesmas observações que se tem com os silicatos.

A Tabela 14 apresentada a análise dos resultados de EDS obtidos para cada revestimento.

Tabela 14 - Principais elementos encontrados por MEV/EDS nas séries.

Série	Características
1	C, O, Mg, Al, Si, Ca, Fe, K e Zn
2	C, O, Mg, Al, Si, Ca, Fe, K, P, Ti e Na
3	C, O, Mg, Al, Si, e Fe
4	C, O, Mg, Al, Si, Ca, Fe e Mn
5	C, O, Mg, Al, Si, e Ti
6	C, O, Mg, Al, Si, Ca, Fe, K, e Na

Fonte: O autor (2015).

Os elementos químicos identificados por EDS (Tabela 14) para o revestimento obtido da série 1 (5 g/L e 300 s), são elementos presentes apenas no pó de exaustão, mostrando que os elementos da solução eletrolítica são incorporados ao revestimento e o zinco está presente somente na Liga de Alumínio 5052. Para a série 2 (5 g/L e 600 s), observa-se que houve incorporação do pó de exaustão pela presença de elementos presentes apenas no pó. Assim, o aumento do tempo favorece na incorporação dos elementos contidos na solução eletrolítica.

Na série 4 (10 g/L e 300 s), tanto o substrato como o pó de exaustão contêm magnésio, alumínio, silício e ferro. Portanto, além dos elementos do pó de exaustão os elementos da liga de alumínio também fazem parte do revestimento. Para a série 5 (10 g/L e 600 s), permitiu-se identificar que houve incorporação do pó de exaustão. O Titânio é encontrado apenas no pó e os demais elementos no pó e na liga de alumínio. E para a série 6 apenas o pó de exaustão contém cálcio, potássio e sódio, assim além dos elementos do pó de exaustão os elementos da liga de alumínio também fazem parte do revestimento.

Os resultados da análise de seis pontos por EDS são apresentados na Tabela 15 e Figura 20, que apresentam as porcentagens dos elementos encontrados para a média de cada série.

Tabela 15 - Porcentagem dos elementos encontrados, por pontos, por EDS.

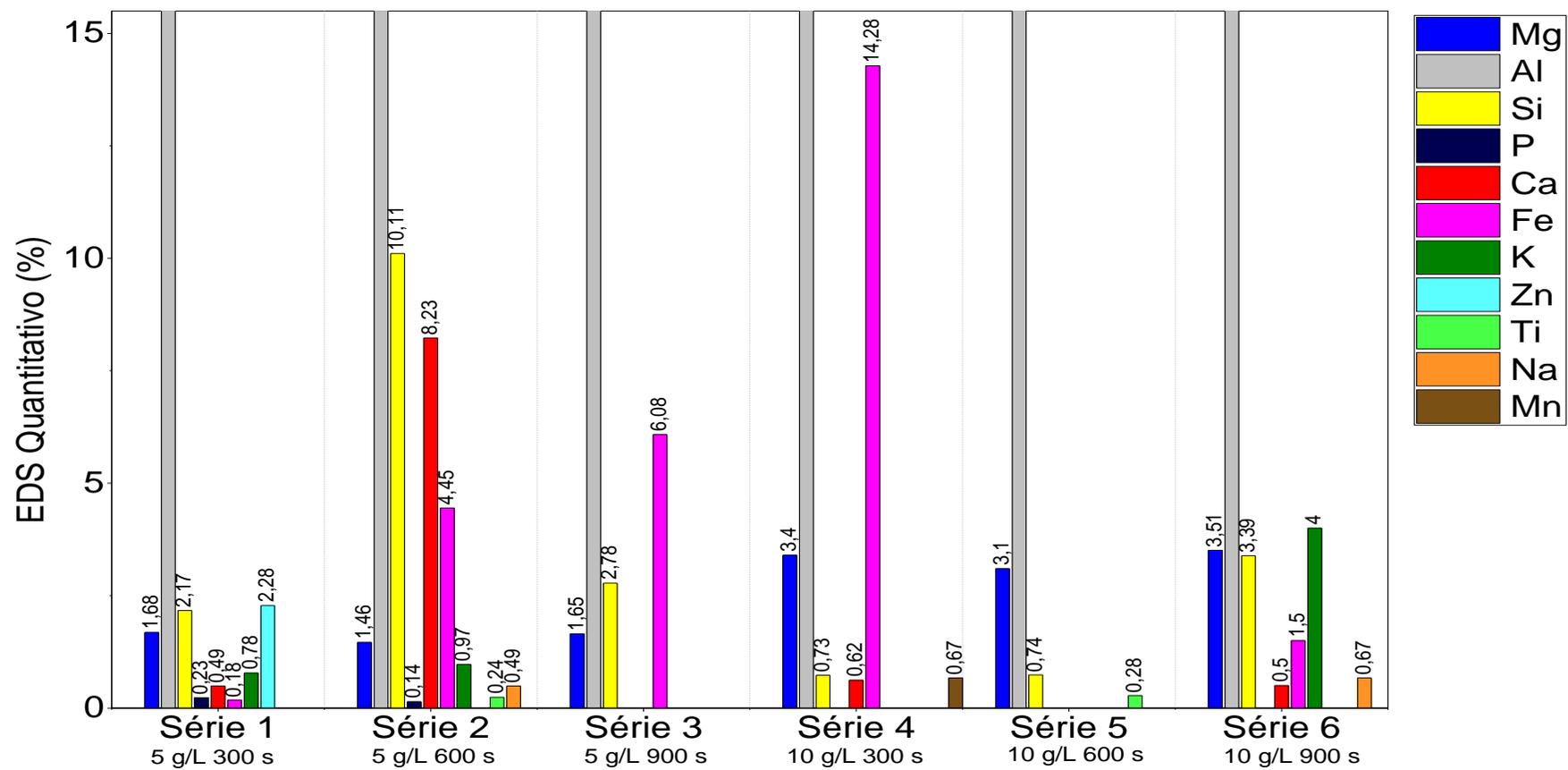
Elementos	Série 1	Série 2	Série 3	Série 4	Série 5	Série 6
C	8,65	9,21	10,74	7,95	5,50	8,17
O	47,21	43,35	49,53	51,77	55,13	54,34
Mg	1,69	1,46	1,66	3,40	3,11	3,51
Al	41,17	41,04	39,08	37,03	40,15	32,61
Si	2,17	10,11	2,79	0,74	0,75	3,39
P	0,23	0,14	0	0	0	0
Ca	0,49	8,23	0	0,62	0	0,50
Fe	0,18	4,45	6,08	14,28	0	1,50
K	0,78	0,97	0	0	0	4,01
Zn	2,28	0	0	0	0	0
Ti	0	0,24	0	0	0,28	0
Na	0	0,49	0	0	0	0,67
Mn	0	0	0	0,23	0	0

Fonte: O autor (2015).

Na Tabela 15 pode-se observar que o alumínio tem a maior porcentagem em todas as séries, proveniente do processo oxidativo do substrato, como visto nos resultados de DRX e MEV/EDS. Seguido por silício, magnésio e ferro.

O magnésio também foi encontrado em todas as deposições, provavelmente esse elemento vem do substrato de alumínio, conhecido como liga de alumínio naval, rica em magnésio. Com o derretimento da placa, o magnésio não viria da solução e sim da própria liga que reage sob ação do eletrólito.

Figura 20 - Porcentagem dos elementos encontrados, por pontos pelo EDS.



Fonte: O autor (2016).

A Figura 20 apresenta apenas os elementos inorgânicos com uma escala que permite melhor detalhamento.

Comparando-se o aumento na porcentagem para série 2 (5 g/L 600 s) e para a série 3 (5 g/L e 900 s), o alumínio não varia significativamente, porém, maiores porcentagens de silício e cálcio são incorporadas na série 2 e ferro na série 3.

Magnésio vale o dobro comparando-se as três primeiras séries com as três últimas séries.

Ferro e silício são os mais eletronegativos dos elementos e aparecem em maior quantidade que os demais, podendo ser essa a explicação por aparecerem quase em todas as deposições feitas. O ferro é encontrado em maior quantidade na série 4 (10 g/L e 300s) e não aparece na série 5 (10 g/L e 600 s).

O cálcio apareceu nas séries 1 (5 g/L e 300 s), 2 (5 g/L e 600 s), 4 (10 g/L e 300s) e 6 (10 g/L e 900 s).

A maior deposição de potássio ocorreu nas séries 1 (5 g/L e 300s), 2(5 g/L e 600 s) e 6 (10 g/L e 900 s). No caso da série 6, a concentração foi a maior, podendo ser incorporado com os demais.

O sódio foi encontrado nas séries 2 (5 g/L e 600 s) e 6 (10 g/L e 900 s), o aumento do tempo acarretou no aumento da incorporação desse elemento.

O titânio foi encontrado nas séries 2 (5 g/L e 600 s) e 5 (10 g/L e 600 s), uma possibilidade é que com o aumento da concentração e do tempo a chance de ser incorporado aumenta.

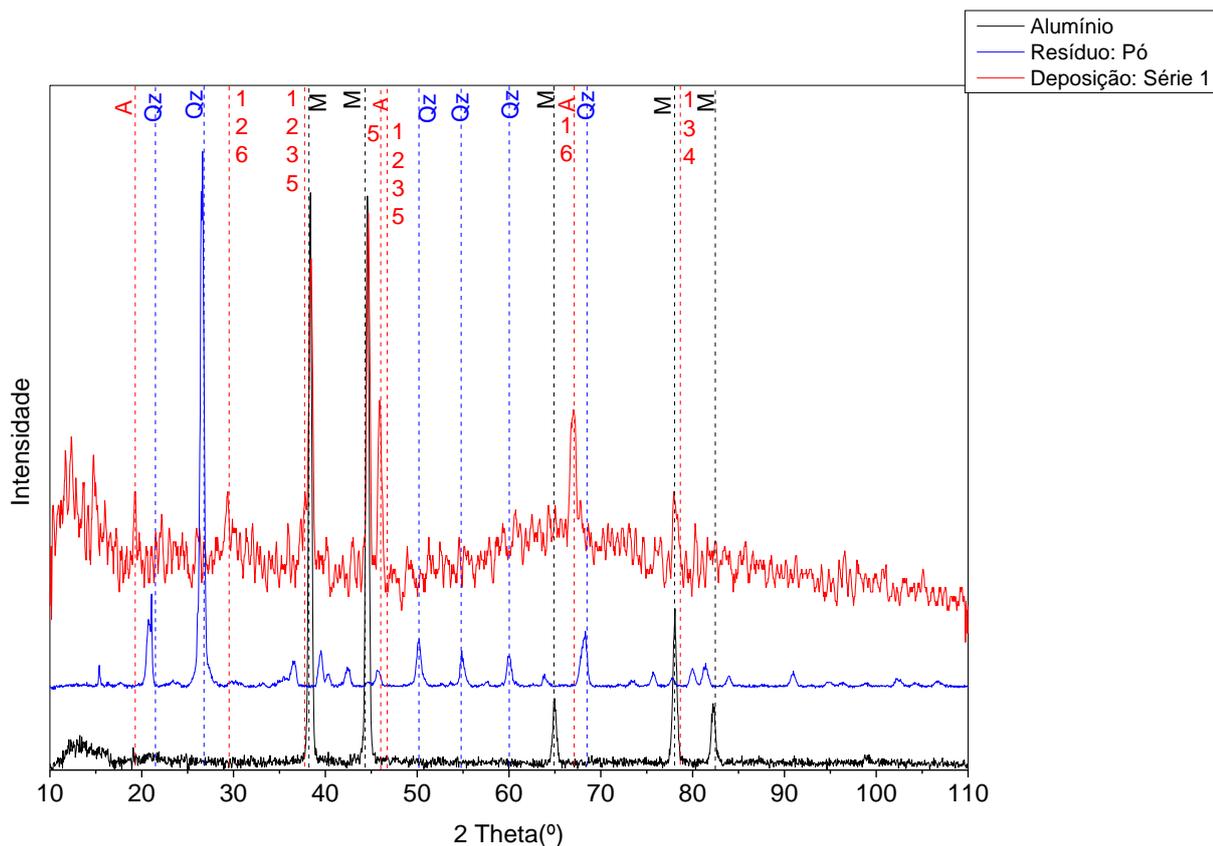
O manganês apareceu na série 4 (10 g/L e 300 s), sendo o elemento com menor eletronegatividade, todos os elementos seriam incorporados antes dele.

Se o objetivo for produzir revestimentos com pouca contaminação e ricos em alumínio, que possui resistência mecânica e térmica, de todos os processos a série 1 seria o ideal. Gastando menos tempo e utilizando menor concentração, a série 1 apresentou maior porcentagem de alumínio e menor porcentagem de outros elementos, que seriam contaminantes, como o ferro por exemplo.

5.4.2 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 21 apresenta o difratograma do substrato, do pó e da deposição da série 1.

Figura 21 - Difratograma de raios X do revestimento na série 1. A: Alumina; Qz: Quartzo; M: Alumínio; 1: Coesite; 2: Natrolite; 3: Titânio; 4: Ferro; 5: Sódio titânio fósforo sulfeto e 6: Cálcio.

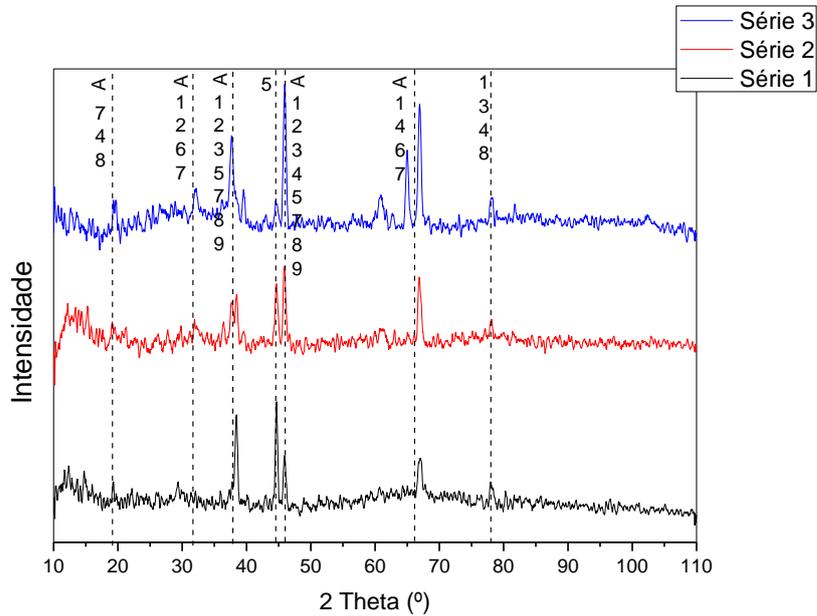


Fonte: O autor (2015).

Para a série 1, foram encontrados picos referentes a alumínio metálico como mostra a Figura 21.

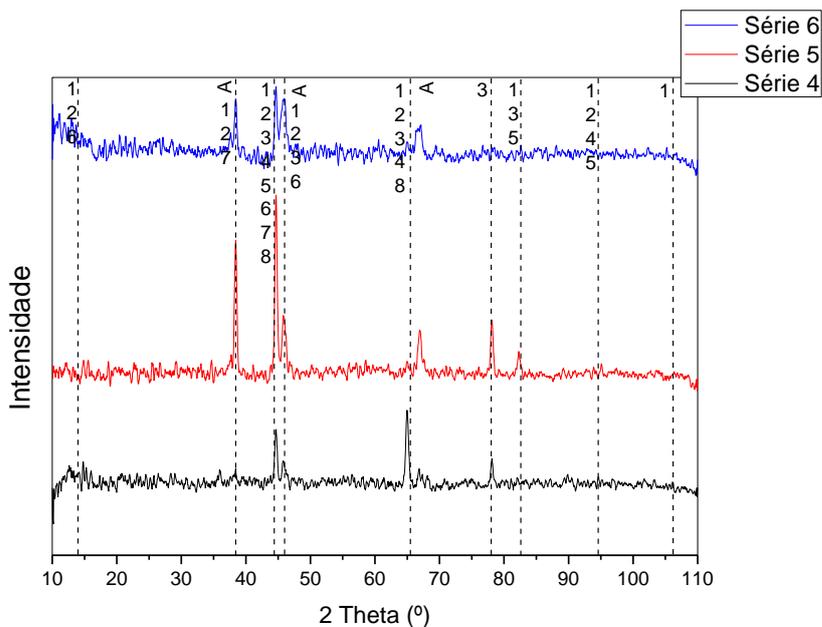
As Figuras 22 e 23 apresentam os DRX para as séries 1, 2 e 3 e 4, 5 e 6 respectivamente.

Figura 22 - Difratoograma de Raios X das séries 1, 2 e 3. A: Alumina; 1: Coesite; 2: Natrolite; 3: Titânio; 4: Ferro; 5: Sódio titânio fósforo sulfeto; 6: Cálcio; 7: Moissanite; 8: Óxido de titânio e 9: Sódio alumínio óxido.



Fonte: O autor (2015).

Figura 23 - Difratoograma de Raios X das séries 4, 5 e 6. A: Alumina; 1: Ferro; 2: Silício; 3: Alumínio; 4: Ferro manganês silício; 5: Titânio; 6: Magnésio silício; 7: Periclase e 8: Ferro manganês silício.



Fonte: O autor (2015).

Nas Figuras 22 e 23 pode-se observar que as séries de concentrações diferentes e menor tempo são menos cristalinas que as demais.

Resumidamente a Tabela 16 apresenta as identificações desses difratogramas.

Tabela 16 - Fases encontradas nas séries analisadas por DRX.

Série	Fases encontradas
1	Alumina (Al_2O_3); Quartzo (SiO_2); Alumínio; Coesite (SiO_2); Natrolite ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}2\text{H}_2\text{O}$); Titânio; Ferro; Sódio Titânio Fósforo Sulfeto ($\text{NaTi}_2(\text{PS}_4)_3$) e Cálcio
2	Alumina (Al_2O_3); Quartzo (SiO_2); Alumínio e Moissanite (SiC):Carbeto de Silício e Titânio
3	Alumina (Al_2O_3); Quartzo (SiO_2); Alumínio; Óxido de Titânio (TiO_2) e Sódio Alumínio Óxido (NaAlO_2)
4	Quartzo (SiO_2); Alumínio; Ferro; Silício e Ferro Manganês Silício (Fe_4MnSi_3)
5	Alumínio; Alumina (Al_2O_3); Titânio; Magnésio Silício (Mg_2Si); Silício e Ferro
6	Alumina (Al_2O_3); Periclase (MgO) e Ferro Magnésio Silício (Fe_2MnSi)

Fonte: (O autor, 2015).

Como mostra a Tabela 16, quase todas as deposições apresentam as fases de alumina, quartzo, alumínio, titânio e ferro. Com exceção da série 4 em que a alumina não é observada na forma cristalina.

De acordo com Dehnavi *et al.* (2014) e Guohua (2006) revestimentos cerâmicos de alumina tem grande potencial, sendo muito resistentes ao desgaste e a corrosão. Em seus trabalhos foram produzidos revestimentos em substratos de ligas de alumínio em solução de silicato, obtendo-se elevada concentração de alumina Al_2O_3 e mulita SiO_2 . Guohua (2006) por análise EDS, indica que os elementos de silício estão localizados principalmente no exterior da região do revestimento.

Quanto aos estudos de Yerokhin (1999), observou-se deposições por PEO, utilizando-se de 2 a 20 g/L de silicato de sódio (Na_2SiO_3), variando-se o tempo de 3 a 5 minutos. Constatou-se resultados de revestimentos contendo alumina Al_2O_3 , Al-Si-O e mulita SiO_2 , apresentando maiores espessuras e maior uniformidade nos revestimentos.

A alumina e a mulita possuem propriedades como dureza, estabilidade de temperaturas, isolamento elétrico, alta resistência ao desgaste e alta resistência à corrosão, mesmo a altas temperaturas.

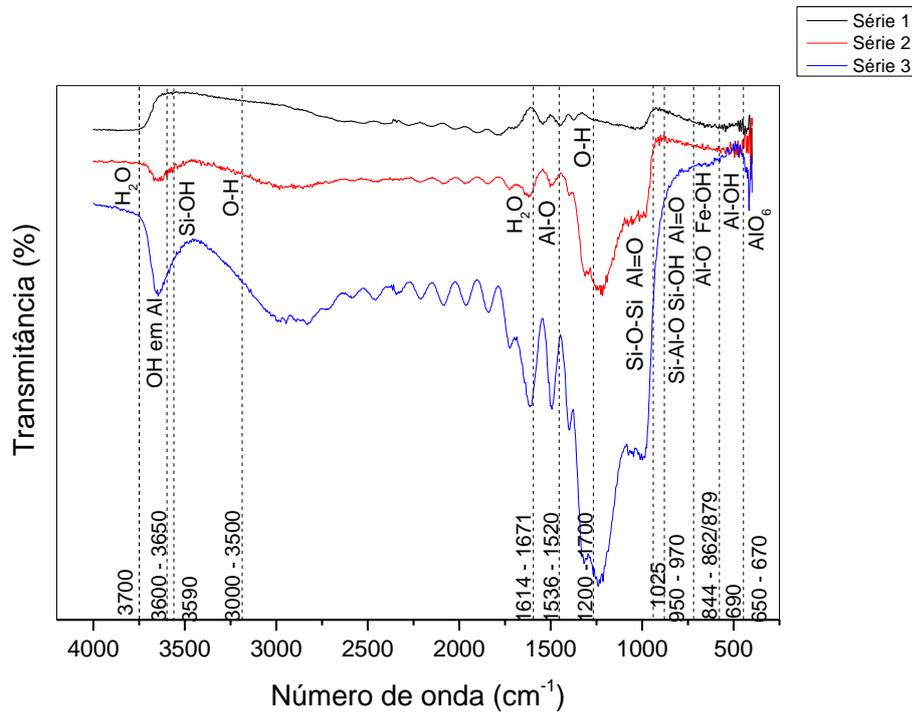
A alumina alfa é a mais resistente das aluminas e precisa de maior temperatura para sua formação. Segundo Hussein *et al.* (2010), a temperatura atingida no processo de plasma eletrolítico é suficiente para a formação da estrutura e o PEO é bastante utilizado para a obtenção desse tipo de revestimento (DEHNAVI *et al.*, 2014).

Dehnavi *et al.* (2014) produziram revestimentos em substrato de alumínio com silicatos por PEO e as temperaturas que chegam são suficientes para formação de alumina alfa e gama. Portanto, a literatura identifica que geralmente em substratos de alumínio com solução eletrolítica de silicatos por PEO as principais composições são aluminas alfa e gama. Em altas concentrações de silício deveria aparecer mulita, porém não se observou mulita para esse processo com esse resíduo.

5.4.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

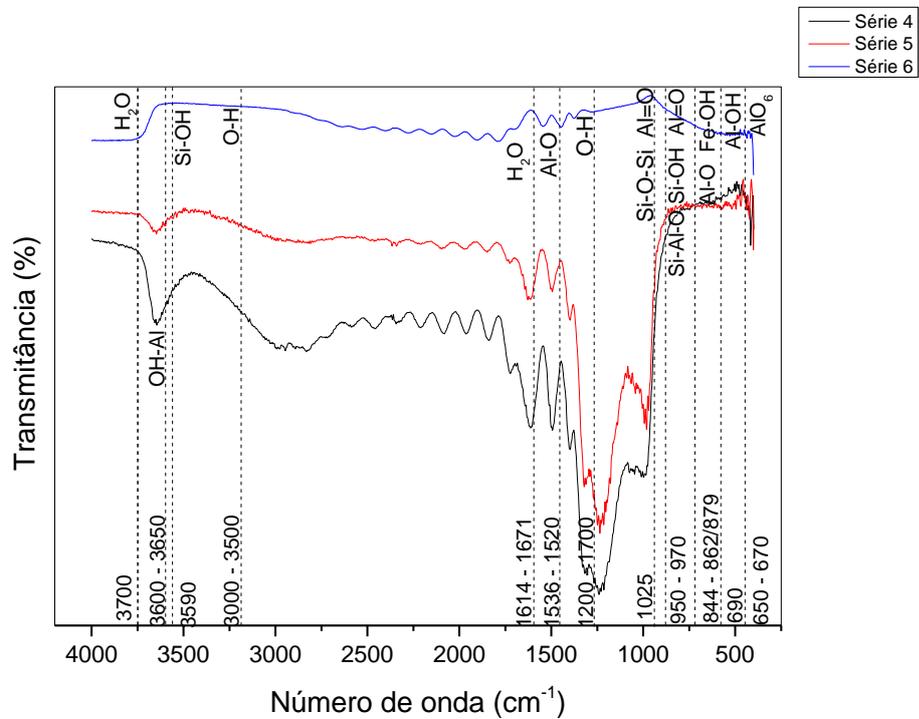
Os espectros de FTIR dos revestimentos foram analisados e serão apresentados para as seis séries (Figura 24 e 25).

Figura 24 - Espectros obtidos por FTIR para as séries 1, 2 e 3.



Fonte: (O autor, 2016).

Figura 25 - Espectros obtidos por FTIR para as séries 4, 5 e 6.



Fonte: O autor (2016).

Todas as deposições apresentaram as bandas de O-H, Al-O, Si-Al-O, Si-O-Si e Si-O.

Apesar de nenhuma estrutura composta por Si-Al-O aparecer no DRX, esta podem ter ocorrido, mas não em sua forma cristalina.

A vida útil dos componentes fabricados a partir de ligas à base de alumínio pode ser drasticamente aumentada através da aplicação de revestimentos cerâmicos. Voevodin (1996), obteve revestimentos cerâmicos com Al-Si-O. Foram formados compostos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ em consequência de processo entre alumínio e silício. Assim, a aplicação deste revestimento faz com que a taxa de desgaste diminua.

As bandas entre 1640 e 1620 cm^{-1} O-H podem ser atribuídas ao vapor de água proveniente da umidade do ar.

A banda da região de 3600 cm^{-1} é atribuída a hidroxila ligada ao alumínio OH-Al.

Uma banda pouco proeminente, observada em torno de 690 e 670 cm^{-1} é relacionada, de acordo com Schroeder e Lyons (1966) ao estiramento de Al-O em grupos de AlO_6 . Esta banda pode ser resolvida em duas ou três componentes na presença das fases alfa ou boemita (KISS; KERESZTURY; FARKAS, 1980), respectivamente. Outra banda ligeiramente mais intensa que a anterior é observada em torno de 850 cm^{-1} sendo associada ao estiramento de ligações Al-O (CHRYSSOU e PITT, 1997).

Picos da região de 670 cm^{-1} são associados a AlO_6 , confirmando a presença de alumina nos revestimentos.

Em aproximadamente em 1025 cm^{-1} foi observada a banda de absorção relacionada ao estiramento da ligação Si-O-Si. A incorporação do silício na estrutura do revestimento é atribuída ao fato de se ter utilizado uma solução de silício como eletrólito. Quando em solução aquosa, o silício é atraído pelo polo positivo da fonte reagindo com o revestimento (WEI-CHAO, 2011).

Nos estudos de Dehnavi *et al.* (2014) foram produzidos revestimentos em substratos de ligas de alumínio em solução de silicato, obtendo-se elevada concentração de alumina Al_2O_3 e mulita SiO_2 , com grande potencial, muito resistentes ao desgaste e a corrosão.

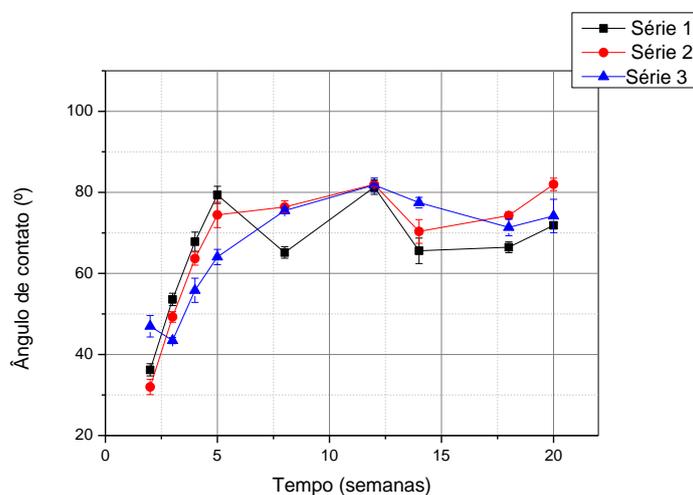
Trabalhos realizados no tratamento de ligas de alumínio com solução de silicatos de sódio (Na_2SiO_3) tem sido promissor, pois aceleram o crescimento do

revestimento pela incorporação do silício formando assim um revestimento com complexas fases de Al-Si-O (ANTONIO, 2011). E os resultados apresentados neste trabalho demonstram que o resíduo pó de exaustão apresenta o mesmo comportamento.

5.4.4 Ângulo de contato e energia de superfície

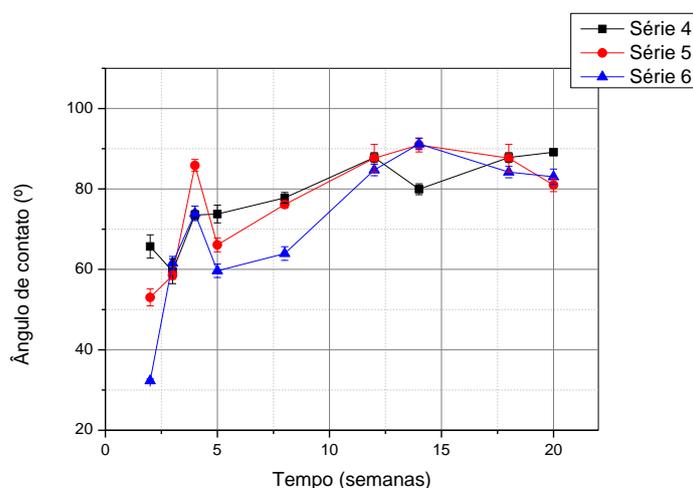
Os revestimentos obtidos por PEO foram analisados quanto a sua molhabilidade através da análise do ângulo de contato da água. O substrato foi analisado (Tabela 12), obtendo-se um ângulo de contato hidrofílico. As Figuras 26 e 27 mostram os ângulos medidos para as seis séries acompanhadas durante 20 semanas.

Figura 26 - Ângulos de contato das séries 1, 2 e 3 durante 20 semanas.



Fonte: O autor (2016).

Figura 27 - Ângulos de contato das séries 4, 5 e 6 durante 20 semanas.



Fonte: O autor (2016).

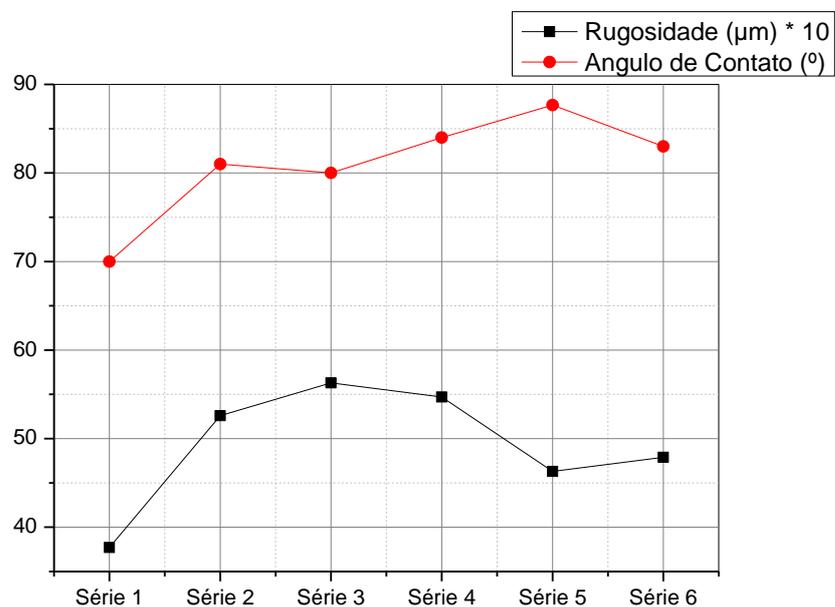
Observa-se pelos resultados das figuras 26 e 27, que com o passar do tempo o ângulo de contato da gota de água com a superfície aumentou, mostrando que a superfície vai se tornando menos hidrofílica. Comparando-se os resultados após 20 semanas com a medida de ângulo de contato da superfície de alumínio sem revestimento, pode-se dizer que o revestimento leva a produção de uma superfície menos hidrofílica. Tanto a porosidade, quanto a composição química podem contribuir nesta propriedade da superfície.

Todas as deposições tiveram ângulo inicial de zero que aumentou com o envelhecimento da amostra, tal fato pode ser devido à 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 conseqüente mudança do ângulo, podendo ser verificado ainda na diminuição da energia polar (Figura 29) ao longo do tempo. Porém, os outros elementos presentes e a porosidade podem interferir para a molhabilidade estar entre os dois valores.

Ao final das 20 semanas, foi constatado que os revestimentos de todas as séries, se apresentaram hidrofílicos, com o ângulo de contato entre 70° e 90°. 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).

A rugosidade não apresentou ser a causa da modificação dos valores de molhabilidade, como mostra a Figura 28, mas sim a composição química da amostra. O Gráfico sugere uma tendência de aumento de rugosidade.

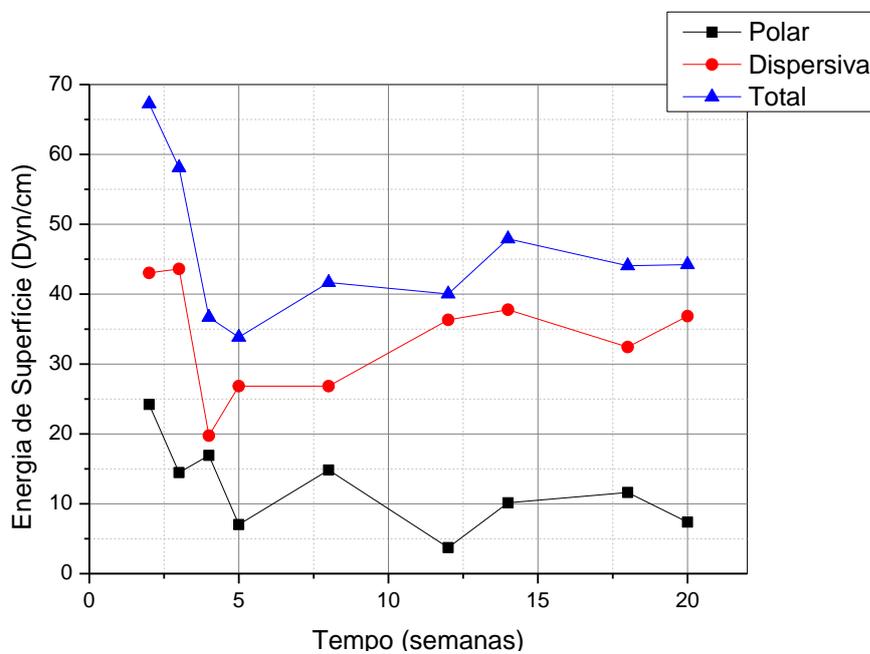
Figura 28 - Comparação entre o ângulo de contato e a rugosidade das séries.



Fonte: O autor (2016).

A Figura 29 apresenta a Energia de superfície total, dispersiva e polar para a série 1.

Figura 29 - Energia de superfície total, dispersiva e polar para a série 1.



Fonte: O autor (2016).

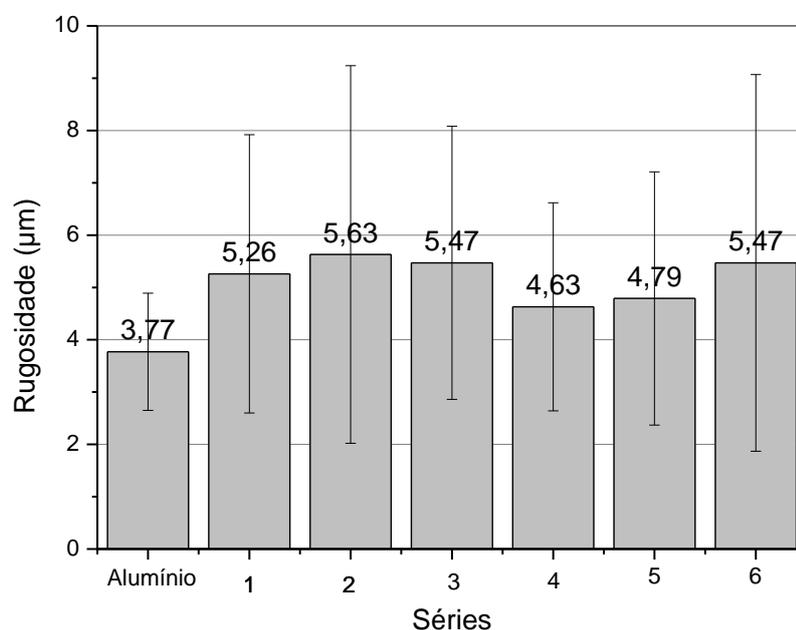
Pela Figura 29, e pela análise das demais energias de superfícies, Apêndice A, pode-se observar que a energia dispersiva é praticamente constante para os

revestimentos, sendo que a diminuição da energia de superfície vem da diminuição da energia polar.

5.4.5 Rugosidade

A rugosidade dos revestimentos foi calculada a partir da média dos valores de Ra. Uma amostra de alumínio sem tratamento a plasma e polida foi analisada, obtendo-se um valor médio de $3,78 (\pm 1,13) \mu\text{m}$. Para todas as deposições ocorreu aumento da rugosidade em comparação com o alumínio. A Figura 30 ilustra o teste de perfilometria para obtenção dos resultados de rugosidade para as seis séries.

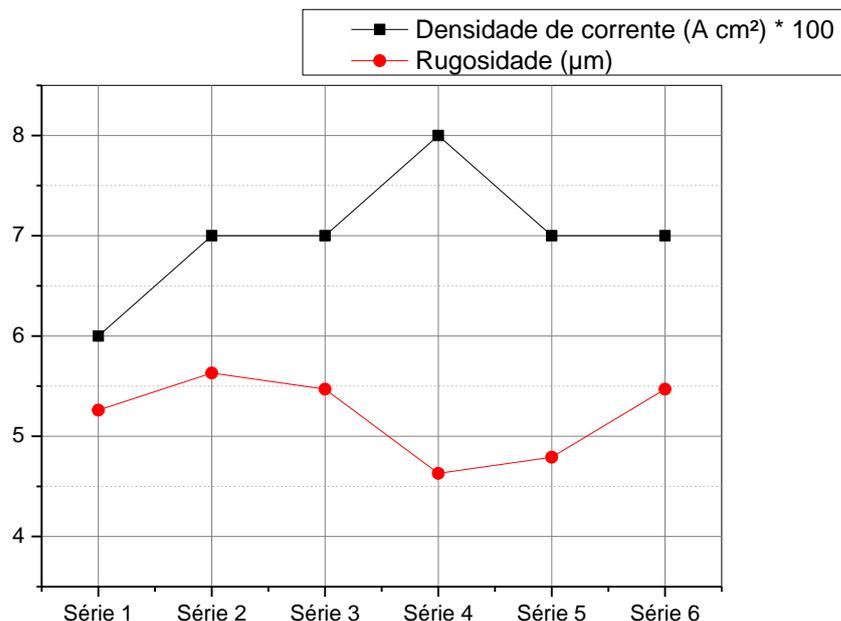
Figura 30 - Rugosidade média obtida para os revestimentos das seis séries.



Fonte: O autor (2016).

Pelos resultados apresentados na Figura 30, nota-se que para os revestimentos obtidos com maior concentração (séries 4, 5 e 6) a rugosidade aumenta com o aumento do tempo de deposição. Antonio (2011) afirma ainda que o aumento dos microarcs gera aumento da temperatura no local de descarga, podendo aumentar a rugosidade.

Srinivasan *et al.* (2009) verificou que aumentando a densidade de corrente, ocorria aumento na rugosidade. Isso não foi verificado para as seis séries, como mostra a Figura 31.

Figura 31 - Comparação entre a rugosidade e a densidade de corrente das séries.

Fonte: O autor (2016).

5.4.6 Espessura

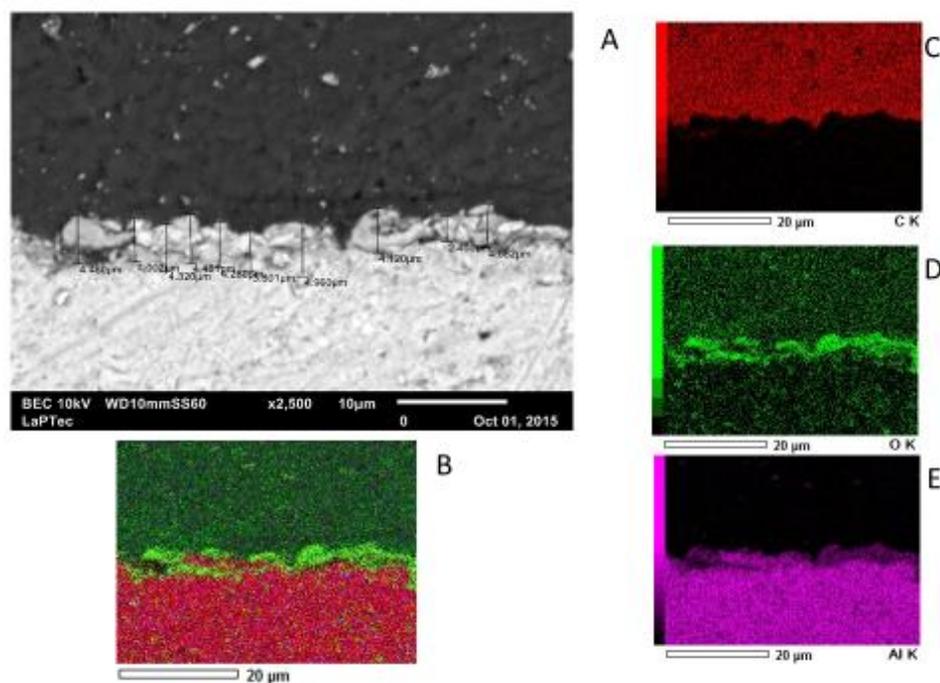
Os revestimentos das seis séries foram cortados transversalmente para análise por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia.

Foram analisadas três regiões diferentes com dez medições cada, através dos elétrons retroespalhados, as medidas foram feitas através da análise das imagens por MEV/EDS.

A Figura 32 (A) mostra a micrografia analisada para a série 1, a Figura 32 (B) a composição feita por mapeamento de MEV EDS, comprovando que as medidas coletadas são referentes à camada óxida e Figura 32 (C), (D) e (E) 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 B.

Figura 32 - Espessura do revestimento da série 1 obtido por corte transversal e analisado por MEV. (Série 1: 5 g/L e 300 segundos).

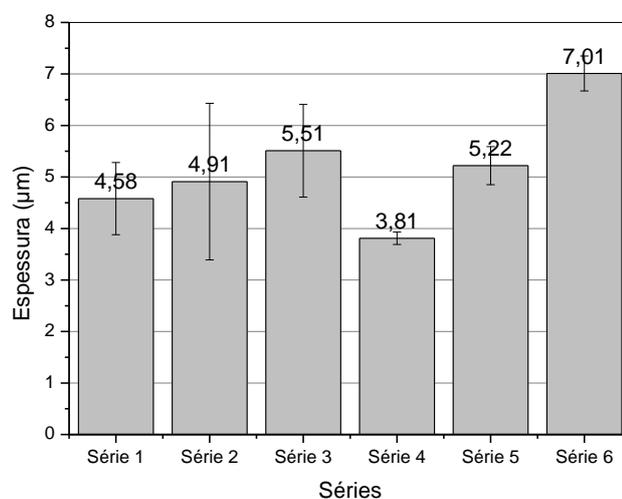
(A) Micrografia; (B) Composição feita por mapeamento de EDS; (C) Mapa do carbono: resina; (D) Mapa de oxigênio: camada do revestimento e (E) Mapa de alumínio: substrato e a camada óxida.



Fonte: O autor (2015).

A Figura 33 apresenta a média da espessura (μm) para as seis séries.

Figura 33 - Média das espessuras para as seis séries.



Fonte: O autor (2016).

Observa-se que com o aumento do tempo e a mesma concentração há um aumento da espessura do revestimento.

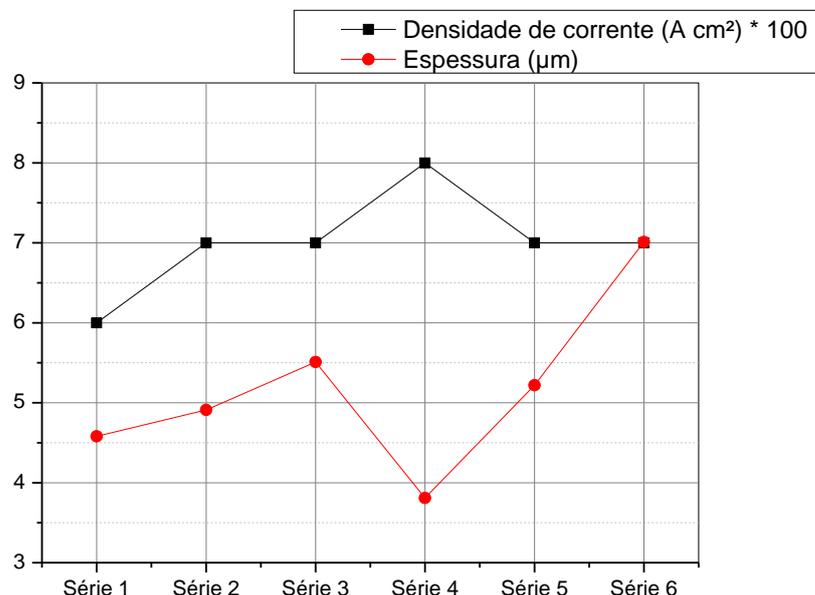
Comparando-se resultados de mesmo tempo de deposição, observa-se que ocorre um aumento da espessura quando se aumenta a concentração da solução eletrolítica para as séries 2 e 5 e para as séries 3 e 6.

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.

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.

Dehnavi *et al.* (2014) 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 a Figura 34.

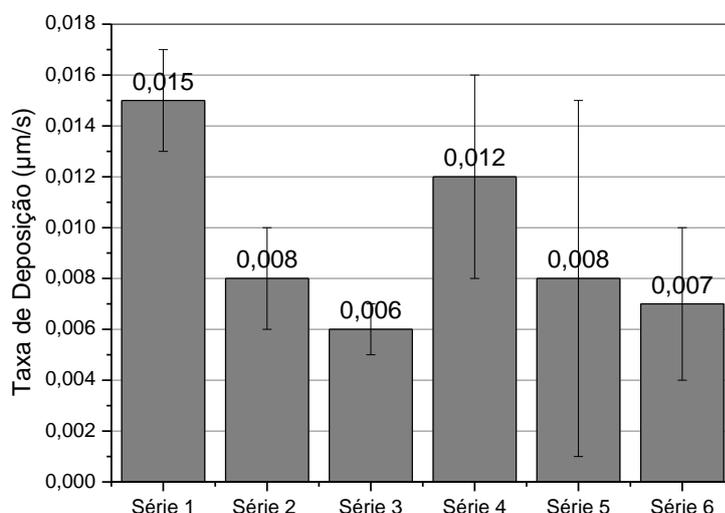
Figura 34 - Comparação entre espessuras e densidade de corrente.



Fonte: O autor (2016).

Analisando-se dentro de cada série, no geral, o aumento da densidade de corrente, não levou a um aumento de espessura.

A Figura 35 apresenta a taxa de deposição (espessura do revestimento dividido pelo tempo de deposição total) para as seis séries.

Figura 35 - Taxa de deposição para as seis séries.

Fonte: O autor (2016).

Observa-se que para as séries de mesma concentração 5g/L (séries 1, 2 e 3) e 10g/L (séries 4, 5 e 6) com o aumento do tempo a taxa de deposição diminui.

5.4.7 Ensaio de desgaste por pino-sobre-disco

Os revestimentos foram submetidos ao desgaste de pino-sobre-disco para verificação da resistência mecânica. A Tabela 17 mostra o desgaste do substrato de alumínio sem tratamento e polido, medido em termos de ganho de massa.

Tabela 17 - Ganho de massa do alumínio sem tratamento e do pino utilizado.

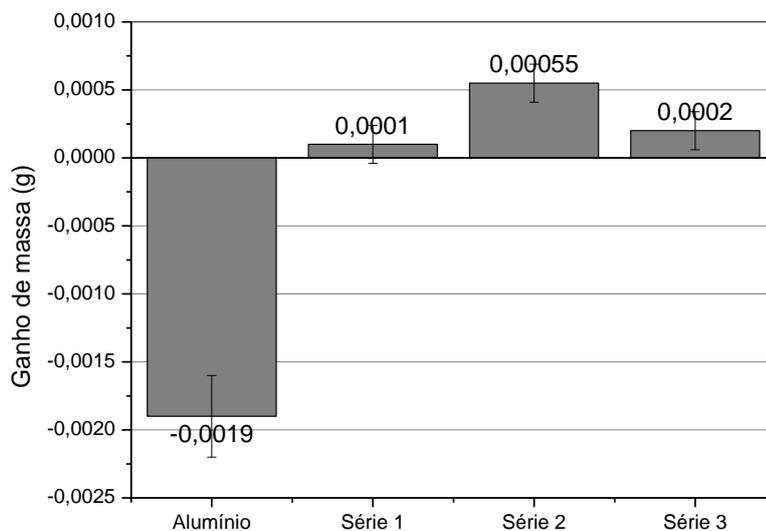
Alumínio sem tratamento	-0,0019 (\pm 0,0003) g
Pino	-0,0001 (\pm 0,0001) g

Fonte: O autor (2016).

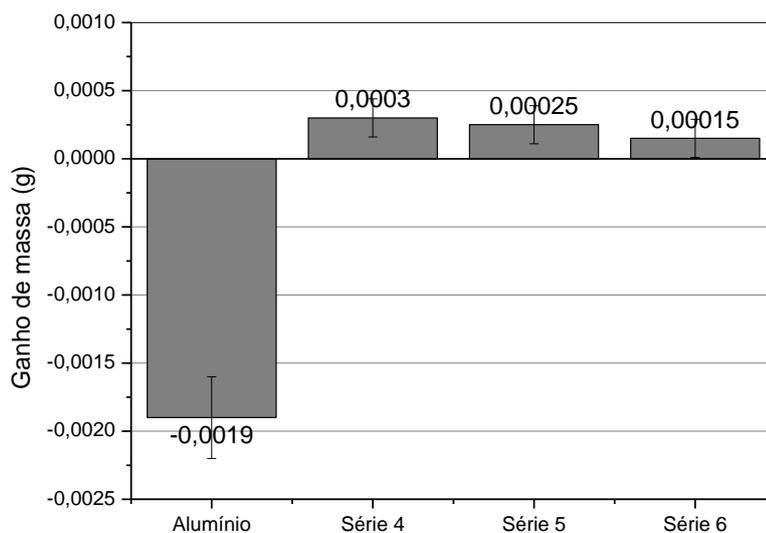
Vale destacar, com os dados da Tabela 17, que o alumínio perde muito mais massa que o pino que é de aço.

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

Os revestimentos foram submetidos ao desgaste e suas massas foram medidas antes e após o ensaio, sendo que o ganho de massa é representado nas Figuras 36 e 37.

Figura 36 - Ensaio de pino-sobre-disco para os revestimentos das séries 1, 2 e 3.

Fonte: O autor (2016).

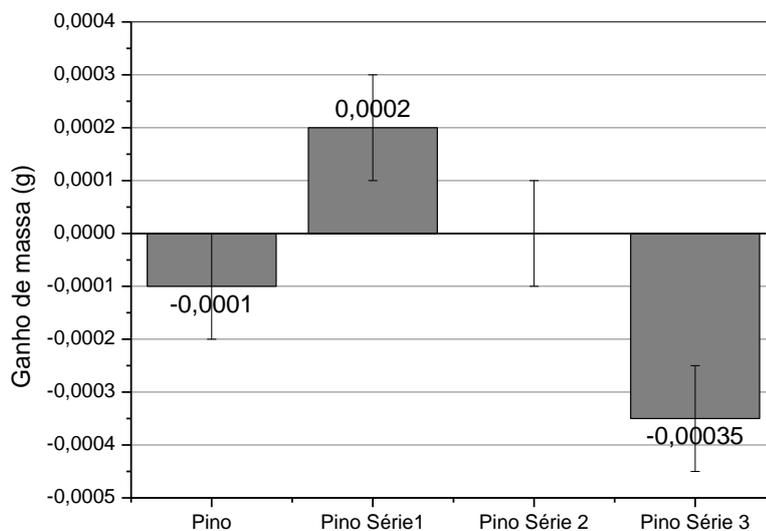
Figura 37 - Ensaio de pino-sobre-disco para os revestimentos das séries 4, 5 e 6.

Fonte: O autor (2016).

As Figuras 36 e 37 mostram que os revestimentos têm ganho de massa, indicando que os revestimentos são abrasivos e retiram massa do pino.

Os pinos foram submetidos ao desgaste e suas massas foram medidas antes e após o ensaio, sendo que o ganho de massa é representado nas Figuras 38 e 39.

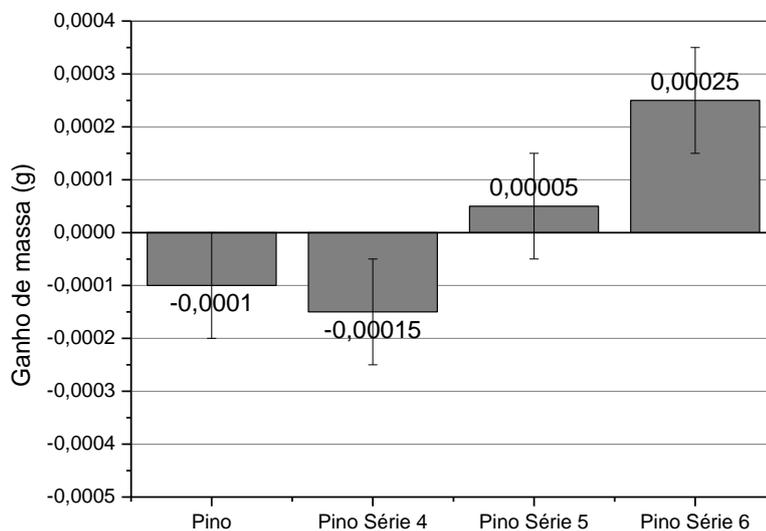
Figura 38 - Ensaio de pino-sobre-disco para os pinos utilizados nas séries 1, 2 e 3.



Fonte: O autor (2016).

A Figura 38 indica perda de massa do pino. A morfologia das três primeiras séries não apresentou parte granular, fazendo com que as áreas de coalescência fossem desgastadas.

Figura 39 - Ensaio de pino-sobre-disco para os pinos utilizados nas séries 4, 5 e 6.



Fonte: O autor (2016).

Na Figura 39 a massa do pino aumenta com o aumento do tempo das séries. A morfologia das três últimas séries apresentou parte granular, assim a parte granular pode ter se soltado e aderido ao pino.

6 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostram que é possível a utilização de pó de exaustão como revestimento cerâmico em liga de alumínio 5052 através da oxidação eletrolítica assistida por plasma. As condições de deposição podem provocar a formação de revestimentos com características diferentes e assim proporcionar diferentes formas de aplicação para essas superfícies.

Com a análise feita por MEV e por EDS, verificou-se que o pó de exaustão é composto de partículas de diferentes formas e tamanhos. Os resultados de EDS confirmam a composição desse resíduo com os elementos: O, Si, Al, Fe, Mg, Ti, Na, K, Ca e os revestimentos apresentaram C, O, Mg, Al, Si, P, Ca, Fe, K, Zn, Ti, Na, Mn, como principais componentes: Al, O e Mg.

O aumento da concentração da solução eletrolítica muda completamente a estrutura de recobrimento. O aumento do tempo de deposição faz surgir rachaduras na superfície e revestimentos de menor aderência. Comparando-se as deposições das seis séries observou-se que o aumento da concentração influenciou na morfologia dos revestimentos. Nos revestimentos de maior concentração ocorre o surgimento de partes granulares que sobrepõem as estruturas de coalescência. Características das superfícies dos substratos que se obteve da solução com o resíduo são muito parecidas com a morfologia que se tem de substratos quando as soluções são de silicato.

Observou-se por EDS que o alumínio tem a maior porcentagem em todas as séries, proveniente do processo oxidativo do substrato, como visto nos resultados de DRX e MEV/EDS. Seguido por silício, magnésio e ferro. O magnésio também foi encontrado em todas as deposições feitas. Provavelmente esse elemento vem do substrato de alumínio. Titânio foi encontrado nas séries 2 (5 g/L e 600 s) e 5 (10 g/L e 600 s), uma possibilidade é que com o aumento da concentração e do tempo a probabilidade de ser incorporado aumenta.

Se o objetivo for produzir revestimentos com pouca contaminação e ricos em alumínio, que possui resistência mecânica e térmica, de todos os processos a série 1 seria o ideal. Gastando menos tempo e utilizando menor concentração, a série 1 apresentou maior porcentagem de alumínio e menor porcentagem de outros elementos, que seriam contaminantes, como o ferro por exemplo.

A análise do pó de exaustão por DRX permitiu a identificação das fases quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), óxido de potássio (K_2O), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de sódio (Na_2O) e periclase (MgO). Os revestimentos de pó de exaustão apresentaram as fases de alumina (Al_2O_3), quartzo (SiO_2), alumínio, coesite (SiO_2), natrolite ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), titânio, ferro, sódio titânio fósforo sulfeto ($\text{NaTi}_2(\text{PS}_4)_3$), cálcio, moissanite (SiC):carbeto de silício e titânio, óxido de titânio (TiO_2), sódio alumínio óxido (NaAlO_2), silício e ferro manganês silício (Fe_4MnSi_3), magnésio silício (Mg_2Si), periclase (MgO) e ferro magnésio silício (Fe_2MnSi). Observou-se que nas séries 4 (10 g/L e 300 s) e 5 (10g/L e 600 s), com o aumento da concentração e do tempo o espectro fica mais cristalino e a série 4 (10g/L e 300segundos), foi a única em que não ocorreu aparecimento da Alumina (Al_2O_3).

As ligações químicas C=O, O-H, Al_2O_3 , Si-O, Si-Al-O e Al-O foram encontradas pela análise de FTIR para o pó de exaustão e O-H, Al-O, Si-Al-O, Si-O-Si, Si-O e O-Si-O para os revestimentos. Esses elementos conferem com os encontrados pela análise de EDS, sendo Al-O referente à alumina e O-H à água ligada aos poros.

Trabalhos realizados no tratamento de ligas de alumínio com solução de silicatos de sódio (Na_2SiO_3) aceleram o crescimento do revestimento pela incorporação do silício formando assim um revestimento com complexas fases de Al-Si-O e os resultados apresentados neste trabalho demonstram que o resíduo pó de exaustão apresenta o mesmo comportamento.

Ao final das 20 semanas, foi constatado que os revestimentos de todas as séries, se apresentaram hidrofílicos, com o ângulo de contato entre 70° e 90° . Na energia de superfície dos revestimentos, prevalece a interação dispersiva.

Os revestimentos de pó de exaustão tiveram maior rugosidade que o alumínio polido, sendo que a mais rugosa é a segunda deposição, das condições de 5 g/L, 600 s e a menos rugosa é a quarta deposição, das condições de 10 g/L, 300 s. O aumento da concentração acarretou na diminuição da rugosidade para as deposições.

A concentração e o tempo influenciaram positivamente no aumento da espessura dos revestimentos, sendo a maior espessura obtida para o sexto revestimento, dos parâmetros de 10 g/L, 900 segundos. Independente da concentração da solução eletrolítica, a taxa de deposição diminui com o aumento do tempo de deposição.

O revestimento, aumenta a resistência ao desgaste mecânico do alumínio, proporcionando uma melhora na propriedade do material, dando um uso mais nobre para o resíduo e podendo ser aplicado industrialmente.

O ensaio de pino sobre disco mostrou que a placa de alumínio sem tratamento perde muita massa em relação ao pino que é de aço. Os revestimentos obtidos têm ganho de massa indicando serem abrasivos, retirando massa do pino.

7 TRABALHOS FUTUROS

Estudo da corrosão dos revestimentos, da bio-corrosão, da dureza, depositar outros resíduos, como silício e verificar o comportamento.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ANTONIO, 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.; CRUZ, N. C.; DELGADO, A.O., DURRANT, S.F., BOTOLETO, J.R., LIMA, V.F., SANTANA, P.L., CASELI, L., RANGEL, E.C. **Feasibility of RF Sputtering and PIIID for Production of Thin Films from Red Mud**. - **Materials Research**, v.17(5): 1316-1323. 2014.

ANTUNES, M. L. P.; SOTTOVIA, L.; BOHNER, N. V.; SOUZA, J. A. S.; RANGEL, E. C.; CRUZ, N. C. **Estudo de Viabilidade de Produção de Filmes Finos Cerâmicos a partir de Resíduo de Caulim, Utilizando Plasma Eletrolítico em Liga de Alumínio**. In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bento Gonçalves – RS, 2014.

ARMANGE, Luciana Cristina. **Utilização de areia de fundição residual para uso em argamassa**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC, Joinville. 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO – ABIFA. **Manual de regeneração e reuso de areias de fundição**. São Paulo. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10004: Resíduos sólidos – classificação**. Rio de Janeiro. 2004.

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

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

BRANDÃO, J. R., **Análise de sistemas de valorização de resíduos via compostagem e reciclagem e sua aplicabilidade nos municípios mineiros de pequeno porte**. Dissertação do programa de pós graduação. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 90 p. 2006.

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

CARNIN, Raquel Luísa Pereira. **Reaproveitamento do resíduo de areia verde de fundição como agregado em misturas asfálticas**. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Paraná. UFPR. Curitiba. 2008.

CHRYSSOU, C. E.; PITT, C. W. **Al₂O₃ thin films by plasma-enhanced chemical vapor deposition using trimethyl-amine alane (TMAA) as the Al precursor**. Applied Physics A: Materials Science & Processing, v. 65, p. 469-475, jun. 1997.

CORREIA, Clelio Jose. **Cold-box para Alumínio e ferro**. Congresso de Areia de Fundição. São Paulo. 2003.

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.

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.

GUOHUA, L.V.; WEICHAO GU; HUAN CHEN; WENRAN FENG; M. LATIF KHOSA; LI, ERWU NIU; GULING ZHANG; SI-ZE YANG. **Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte**. Journal Applied Surface Science. v. 253, p. 2947–2952. 2006.

GUPTA, P. *et al.* **Electrolytic plasma technology: Science and engineering – An overview**. Surface and Coatings Technology. v. 201, p.8746- 8760. 2007.

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

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.

KISS, A. B.; KERESZTURY, G.; FARKAS, L. **Raman and ir. spectra and structure of boehmite (γ -AlOOH).Evidence for the recently discarded space group A. B.** Spectrochimica Acta, Part A, v. 36, p. 653-658. 1980.

KLINSKY, L. M. G. **Avaliação do reaproveitamento de areia de fundição residual em camadas de pavimentos**. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 279 f, 2013. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18143/tde-17052013-095052/pt-br.php>>. Acesso em: Fevereiro/2015.

KLOPROGGE, J. Theo; RUAN, Huada D.; FROST, Ray L. **Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspore**. Journal Of Materials Science. p. 1121-1129. 2002.

KNOP, Wanessa Rejane. **Estudo da Viabilização da Incorporação do Pó de Exaustão em Massa Cerâmica**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC, Joinville. 2009.

LIU, Yanju; NAIDU, Ravi. **Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals**. Waste Management. p. 2662-2673. 2014.

LUVISAO, Rubia Raquel. **Estudo da viabilidade para reaproveitamento do resíduo de areia de fundição intemperizado em concreto asfáltico usinado a quente**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC, Joinville. 2008.

MARIOTTO, Claudio Luiz. **Regeneração de areias: uma tentativa de discussão sistemática**. Fundação & Matérias-Primas, Caderno técnico, São Paulo, p. A-T, jan.-fev. 2000.

MATOS, S. V.; **Alternativas de minimização de resíduos na indústria de fundição**. FS Fundação e Serviços, São Paulo, ano 13, nº 115. Julho. 2002.

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.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of inorganic and Coordination Compounds**. 4.ed. New York: John Wiley & Sons. 1986.

NIELSEN, G. F.; SILVA, L. H. F.; CRUZ, N. C.; RANGEL, E. C. **Preparation of films from aluminum acetylacetonate by plasma sputtering**. Journal Surface and Interface Analysis. v. 45, p. 1113-1118. 2013.

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, D. F. **Caracterização dos finos de areia de uma fundição e sua incorporação em argamassa de cimento**. 57 p. Dissertações de Mestrado. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho, Bauru. 2014.

OLIVEIRA, Júlio César Dainezi de, **Estudo Experimental da Regeneração Térmica de Areia de Macharia em Leito Fluidizado**. 217 p. Teses (Doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2007.

PEREIRA, Aerton. **Estudo da viabilidade técnica e ambiental da incorporação de resíduo de areia de fundição em matriz asfáltica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau. 2004.

PEREIRA, Helena Ravache Samy. **Proposta de formulação de argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos com incorporação de pó de exaustão de fundição**. Joinville/SC. 2014.

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.

RIBEIRO, Ricardo Augusto Cruz. **Desenvolvimento de novos materiais cerâmicos a partir de resíduos industriais metal – mecânicos**. Curitiba. 2008.

SANTOS, C. C. D. **Análise do Uso do Pó de Exaustão Proveniente do Sistema de Regeneração de Areia de Macharia em Concreto Convencional**. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - UDESC, Joinville. 2011.

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: Na Analysis.** *American Chemical Science Journal.* p. 151-163. 2013.

SCHEUNEMANN, Ricardo. **Regeneração de areia de fundição através de tratamento químico via processo fenton.** *Dissertação em Engenharia Química.* UFSC. Florianópolis. 2005.

SCHROEDER, R. A.; LYONS, L. L. **Infra-red spectra of the crystalline inorganic aluminates.** *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry,* v. 28, p. 1155-1163. 1966.

SIDDIQUE, R.; SINGH, G. **Utilization of waste foundry sand (WFS) in concrete manufacturing.** *Resources, Conservation and Recycling,* v. 55, p. 885-892, mai. 2011.

SILVA, T. C. **Comparativo entre os regulamentos existentes para reutilização de resíduos de fundição.** *Universidade Federal de Santa Catarina.* Florianópolis. 2007.

SINGH, G.; SIDDIQUE, R. **Abrasion resistance and strength properties of concrete containing waste foundry sand (WFS).** *Construction and Building Materials,* v. 28, p. 421-426, mar. 2012.

SOTTOVIA, L. **Utilização de lama vermelha para a deposição de filmes cerâmicos em liga de alumínio por plasma eletrolítico.** *Dissertação (Mestrado).* Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Bauru, 2015. Disponível em: <<http://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/132709/000854134.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: Novembro/2015.

SOTTOVIA, L.; ANTUNES, M. L. P.; ANTONIO, C.A., CRUZ, N.C. e RANGEL, E.C. **Thin Films Produced on 5052 Aluminum Alloy by Plasma Electrolytic Oxydation with Red Mud-containing Electrolytes.** *Materials Research,* v.17(6), p. 1404 – 1409. 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.

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

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: 15 abr. 2016.

USINAGEM BRASIL, **Produção de fundidos no Brasil.** 2012. Disponível em: <<http://www.usinagem-brasil.com.br/>>. Acesso em: Dezembro/2015.

VOEVODIN, A. A.; YEROKHIN, A. L.; LYUBIMOV, V. V.; DONLEY, M. S.; ZABINSKI, J. S. **Characterization of wear protective Al-Si-O coatings formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment.** Journal Surface and Coatings Technology. v. 86-87, p. 516-521. 1996.

WANATABE, Fabio André. **Estudo sobre a utilização da areia de fundição residual como agregado na confecção de pavimentos de concreto.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC, Joinville. 2004.

WEI-CHAO, G., *et al.* 2007 apud ANTÔNIO, C.A. **Deposição de Filmes por Plasma Eletrolítico em Ligas de Alumínio.** 2010. 96f. Dissertação (Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru. 2011.

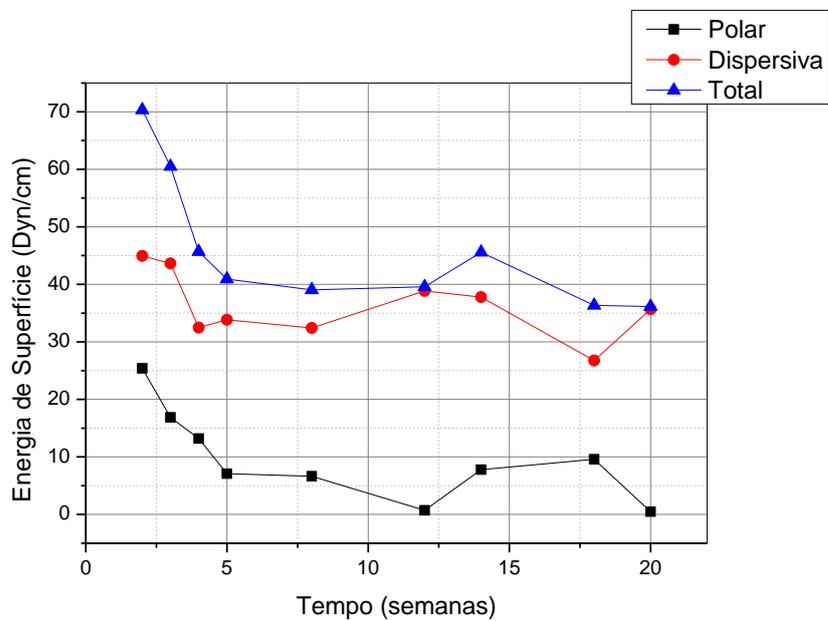
YEROKHIN, A. L. *et al.* **Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy.** Surface and Coatings Technology 177-178, p.779-783. 2004.

YEROKHIN, A.L. *et al.* **Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering.** Surface and Coating Technology, v.122, p.73-93. 1999.

9 APÊNDICE

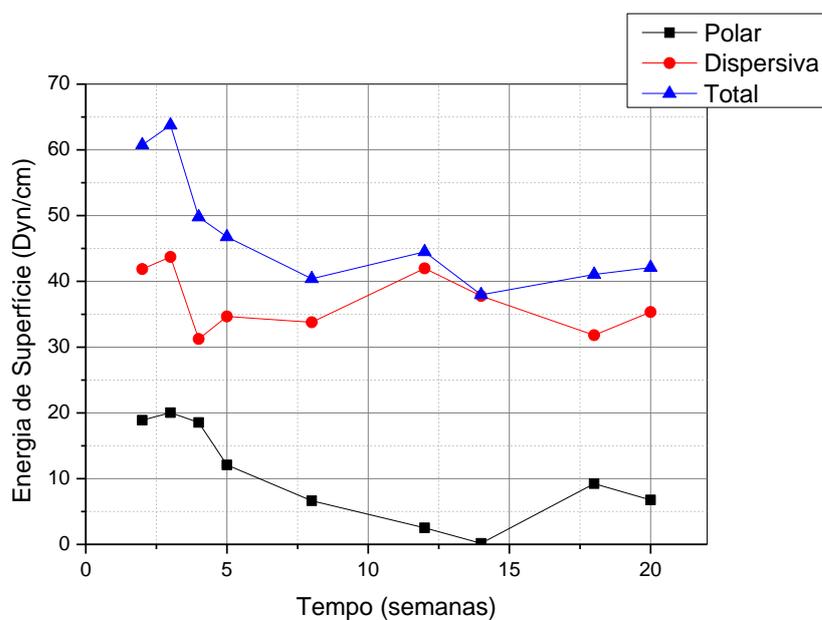
APÊNDICE A: Gráficos de energia de superfície

Figura 40 - Energia de superfície total, dispersiva e polar para a série 2.



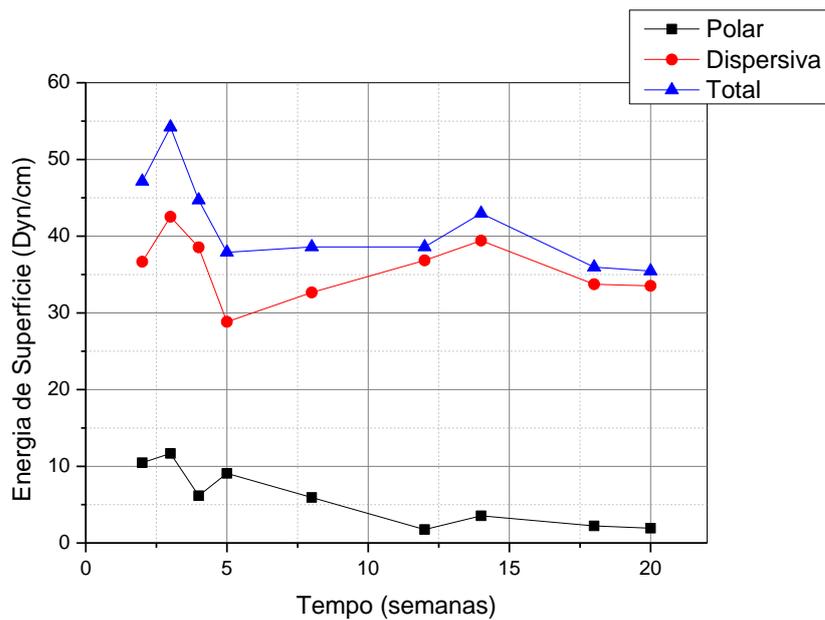
Fonte: O autor (2016).

Figura 41 - Energia de superfície total, dispersiva e polar para a série 3.



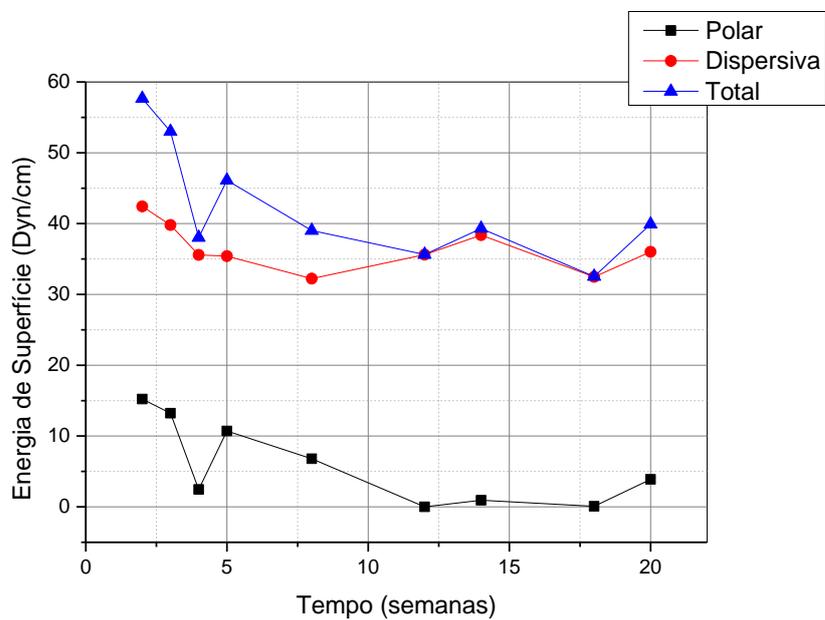
Fonte: O autor (2016).

Figura 42 - Energia de superfície total, dispersiva e polar para a série 4.



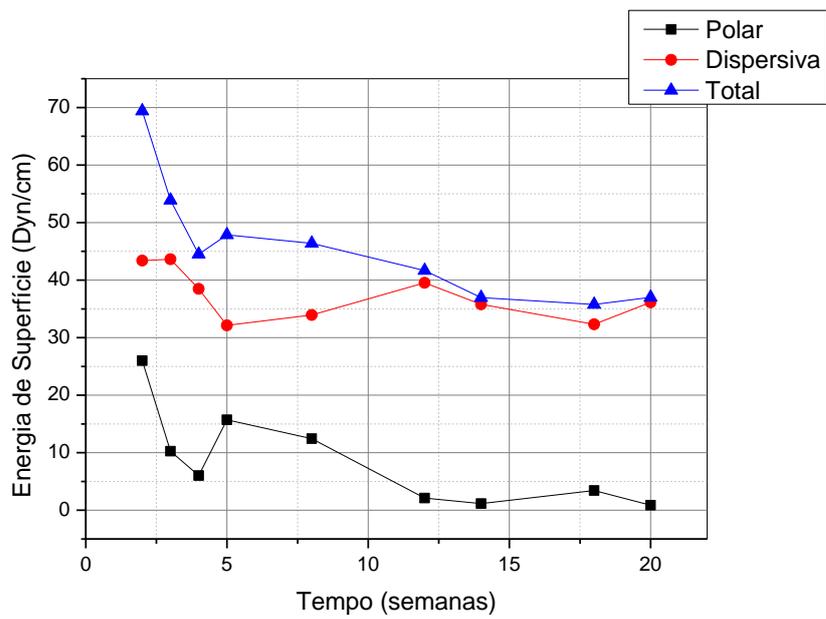
Fonte: O autor (2016).

Figura 43 - Energia de superfície total, dispersiva e polar para a série 5.



Fonte: O autor (2016).

Figura 44 - Energia de superfície total, dispersiva e polar para a série 6.

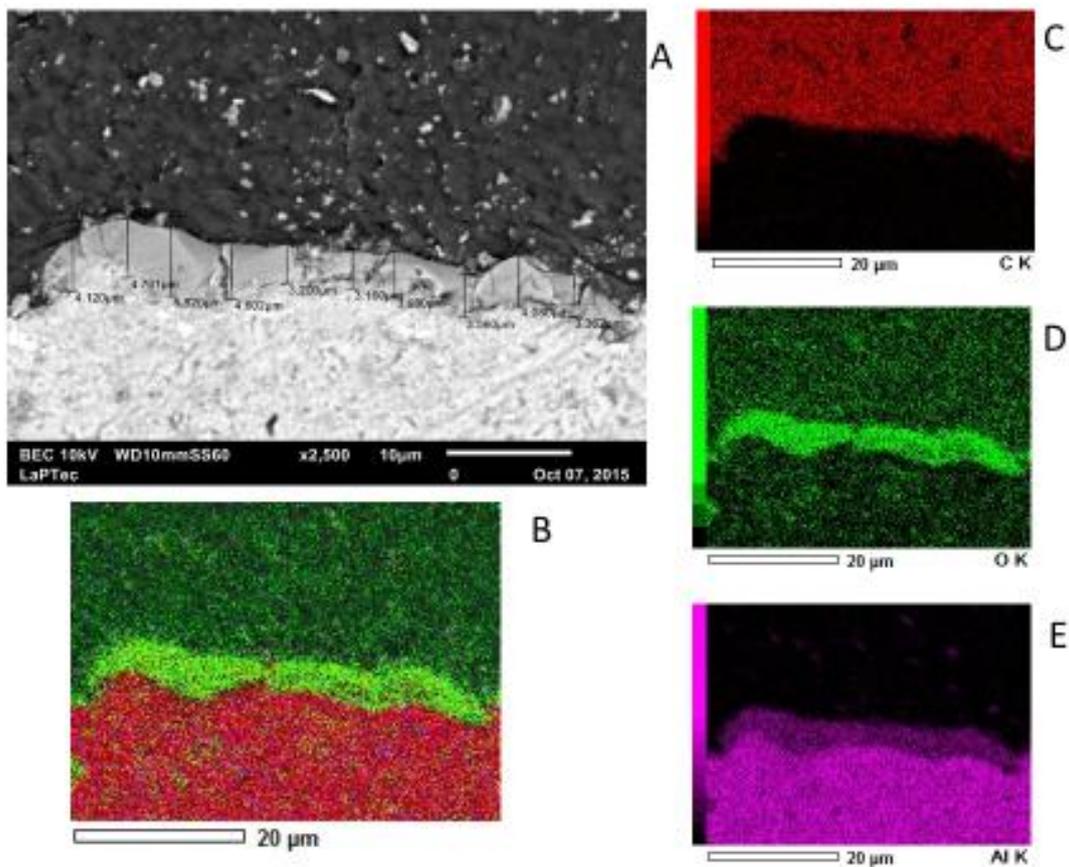


Fonte: O autor (2016).

APÊNDICE B: Micrografias de espessura

Figura 45 - Espessura do revestimento da série 2 obtido por corte transversal e analisado por MEV. (Série 2: 5 g/L e 600 segundos).

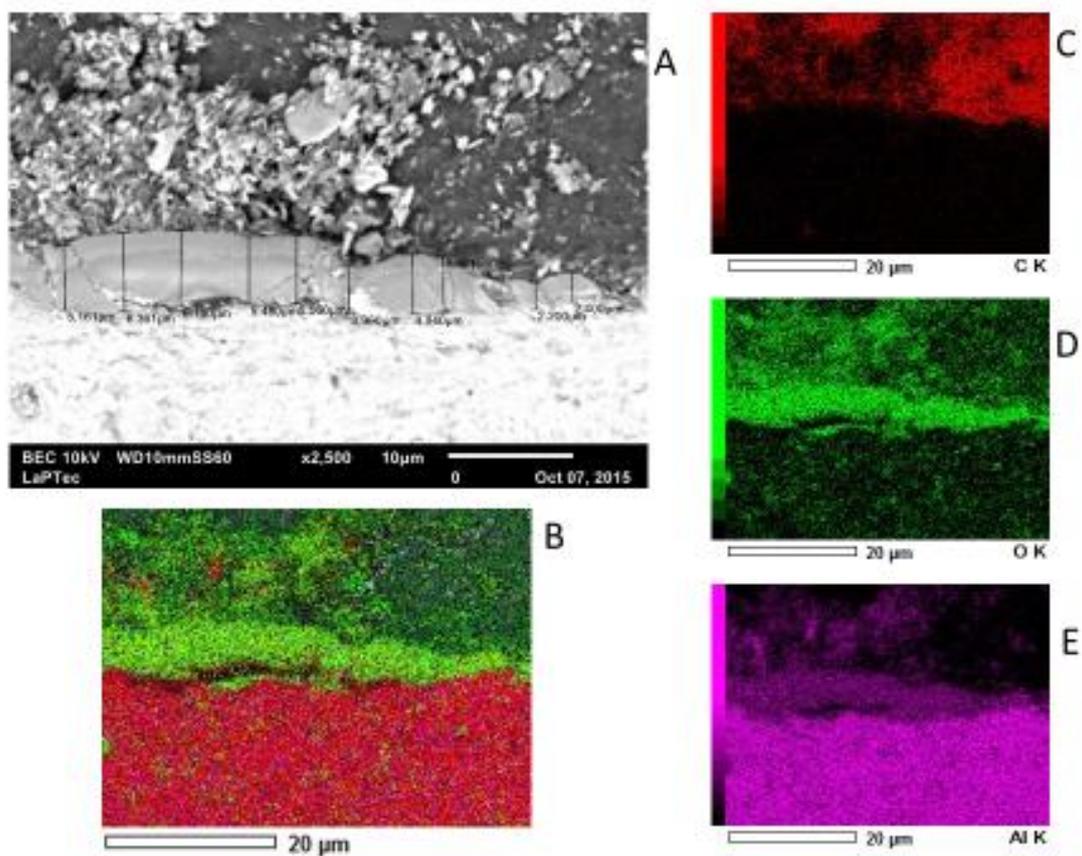
(A) Micrografia; (B) Composição feita por mapeamento de EDS; (C) Mapa do carbono: resina; (D) Mapa de oxigênio: camada do revestimento e (E) Mapa de alumínio : substrato e a camada óxida.



Fonte: O autor (2015).

Figura 46 - Espessura do revestimento da série 3 obtido por corte transversal e analisado por MEV. (Série 3: 5 g/L e 900 segundos).

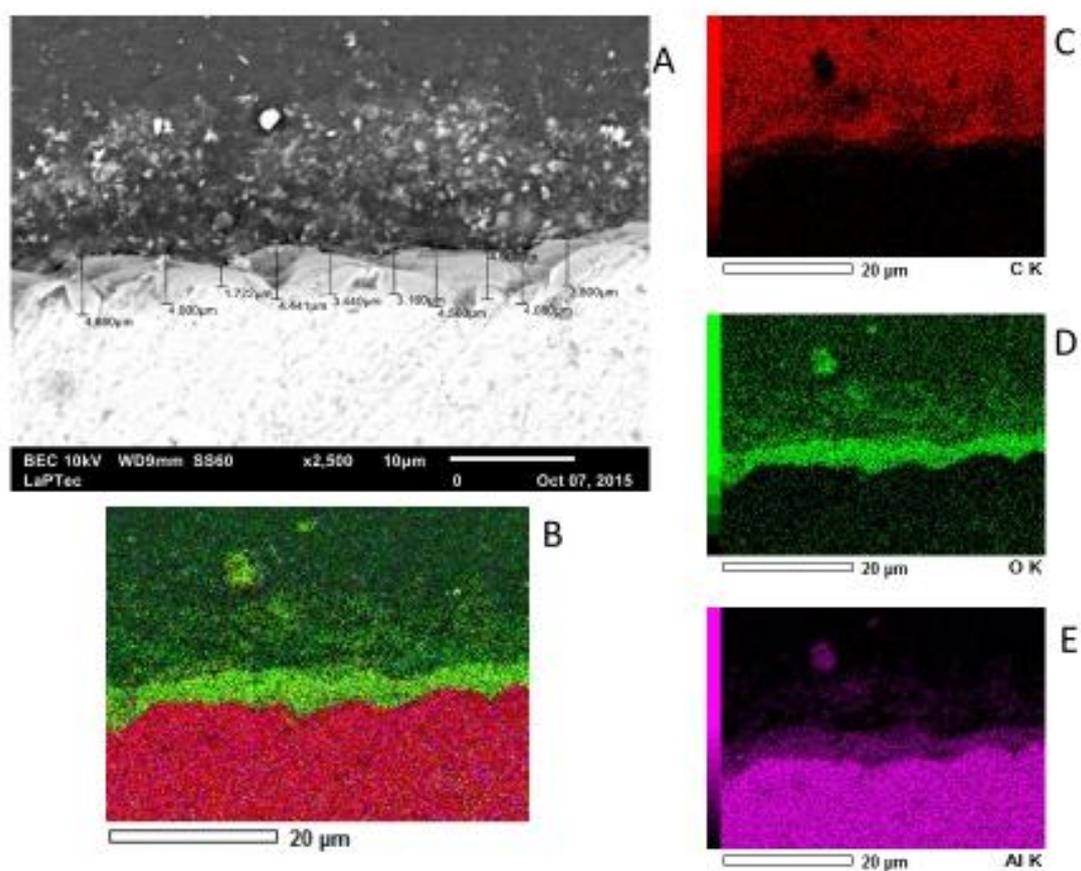
(A) Micrografia; (B) Composição feita por mapeamento de EDS; (C) Mapa do carbono: resina; (D) Mapa de oxigênio: camada do revestimento e (E) Mapa de alumínio : substrato e a camada óxida.



Fonte: O autor (2015).

Figura 47 - Espessura do revestimento da série 4 obtido por corte transversal e analisado por MEV. (Série 4: 10 g/L e 300 segundos).

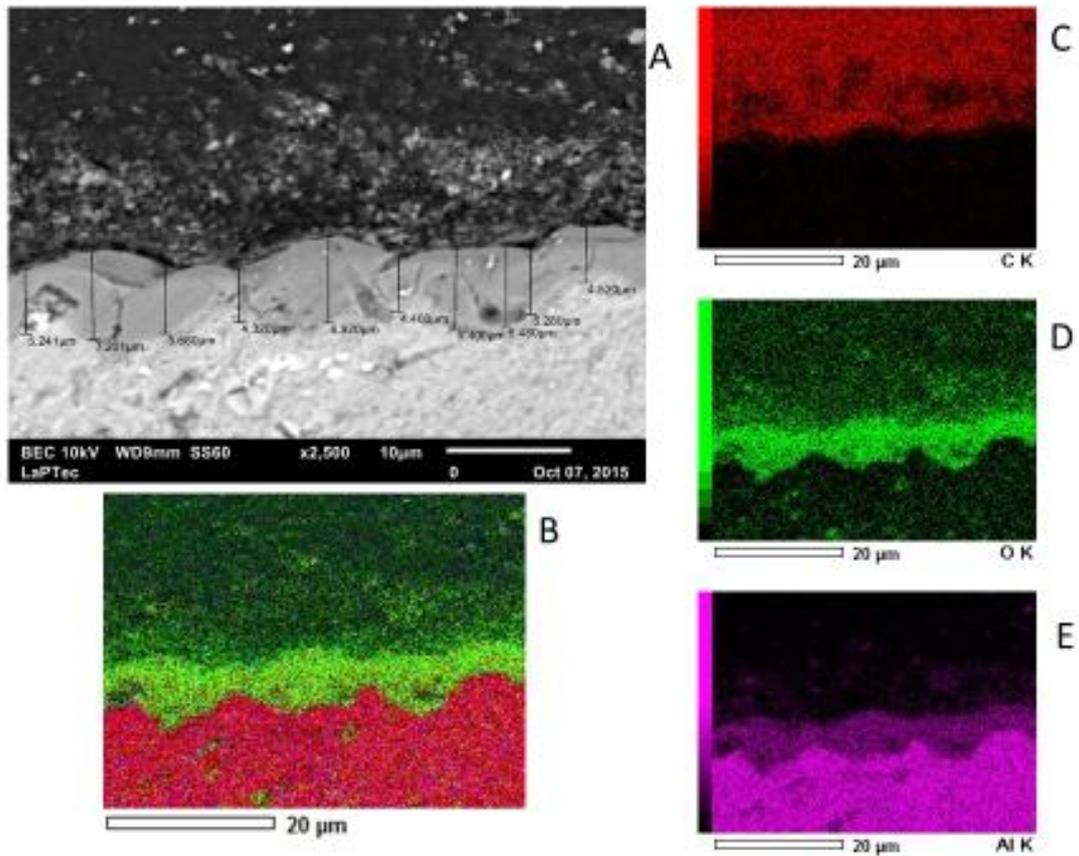
(A) Micrografia; (B) Composição feita por mapeamento de EDS; (C) Mapa do carbono: resina; (D) Mapa de oxigênio: camada do revestimento e (E) Mapa de alumínio : substrato e a camada óxida.



Fonte: O autor (2015).

Figura 48 - Espessura do revestimento da série 5 obtido por corte transversal e analisado por MEV. (Série 5: 10 g/L e 600 segundos).

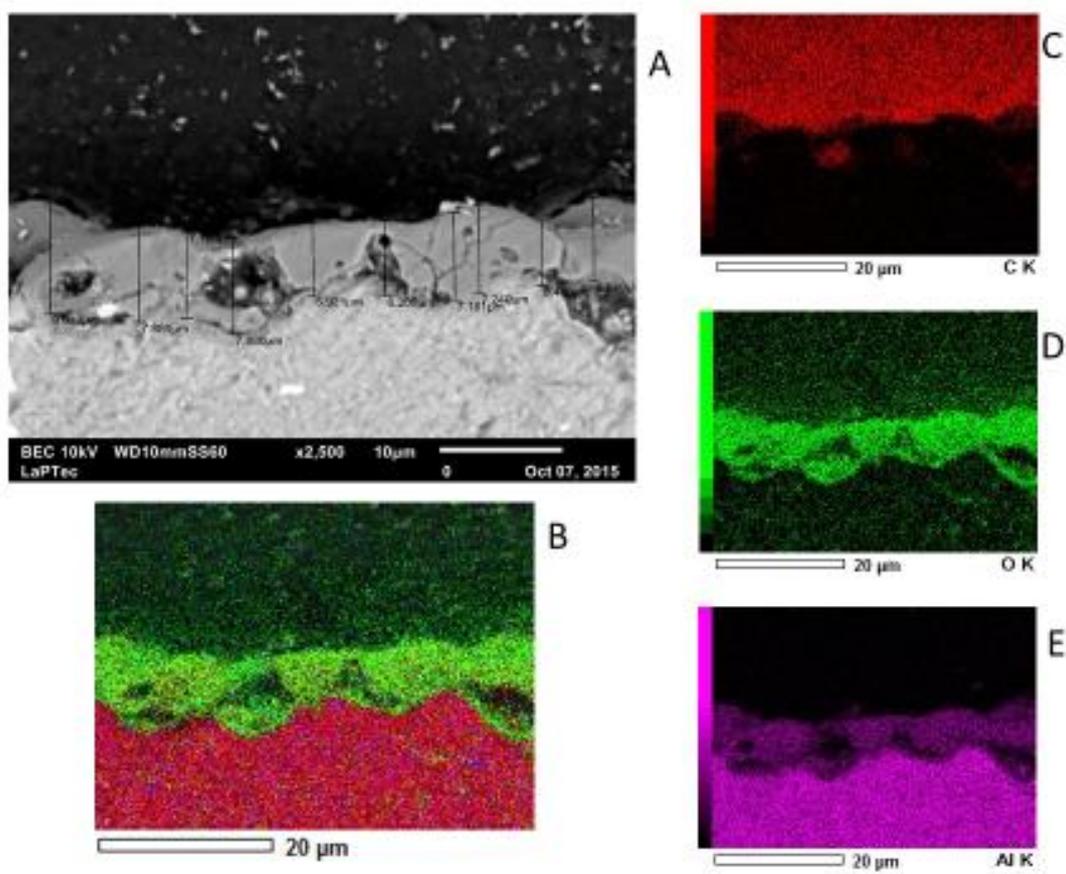
(A) Micrografia; (B) Composição feita por mapeamento de EDS; (C) Mapa do carbono: resina; (D) Mapa de oxigênio: camada do revestimento e (E) Mapa de alumínio : substrato e a camada óxida.



Fonte: O autor (2015).

Figura 49 - Espessura do revestimento da série 6 obtido por corte transversal e analisado por MEV. (Série 6: 10 g/L e 900 segundos).

(A) Micrografia; (B) Composição feita por mapeamento de EDS; (C) Mapa do carbono: resina; (D) Mapa de oxigênio: camada do revestimento e (E) Mapa de alumínio : substrato e a camada óxida.



Fonte: O autor (2015).