



Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho"
Programa Interunidades



Mestrado

Engenharia Civil e Ambiental

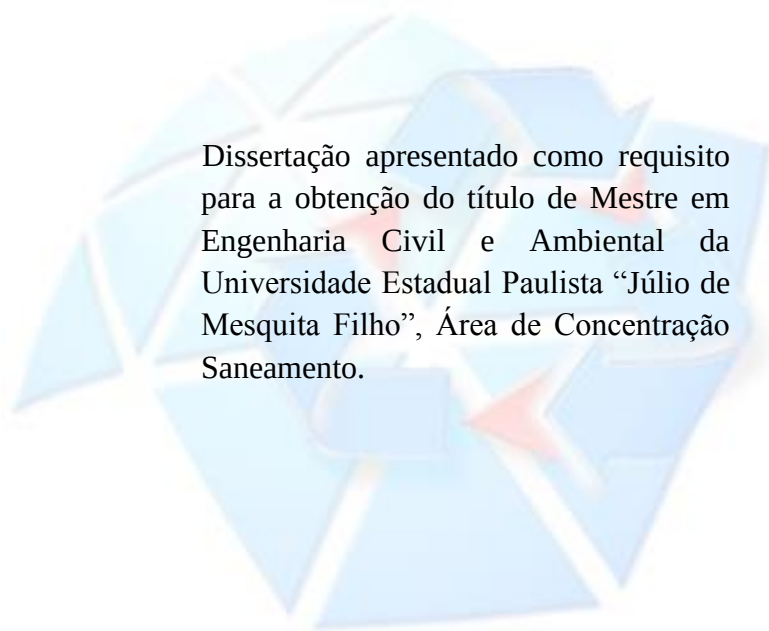
RENAN FERNANDES MORAES

**ESTUDO DA FRAÇÃO AREIA DA LAMA VERMELHA PARA A PRODUÇÃO
DE REVESTIMENTOS EM LIGA DE ALUMÍNIO POR OXIDAÇÃO
ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA**

Bauru
2019

RENAN FERNANDES MORAES

**ESTUDO DA FRAÇÃO AREIA DA LAMA VERMELHA PARA A PRODUÇÃO
DE REVESTIMENTOS EM LIGA DE ALUMÍNIO POR OXIDAÇÃO
ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA.**



Dissertação apresentado 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

2019

Moraes, Renan Fernandes.

Estudo da fração areia da lama vermelha para a produção de revestimentos em liga de alumínio por oxidação eletrolítica assistida por plasma / Renan Fernandes Moraes, 2019.

63 f. : il.

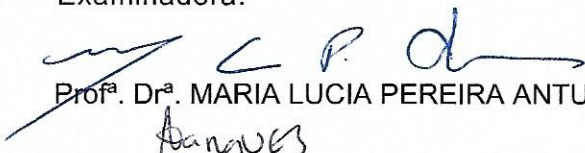
Orientadora: Maria Lúcia Pereira Antunes

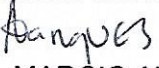
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2019.

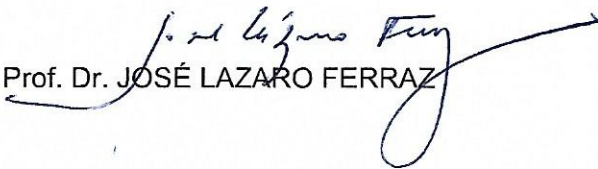
1. Lama Vermelha. 2. Oxidação Eletrolítica Assistida por Plasma. 3. Liga de Alumínio 1200. 4. Resíduos Sólidos. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE RENAN FERNANDES MORAES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 21 dias do mês de janeiro do ano de 2019, às 09:30 horas, no(a) Unesp ICT - Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof^a. Dr^a. MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA - Orientador(a) do(a) Departamento de Engenharia Ambiental / ICT - Unesp / Sorocaba, Prof. Dr. MARCIO ALEXANDRE MARQUES do(a) Departamento de Engenharia de Controle e Automação / ICT - Unesp / Sorocaba, Prof. Dr. JOSÉ LAZARO FERRAZ do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / FATEC/Sorocaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de RENAN FERNANDES MORAES, intitulada **ESTUDO DA FRAÇÃO AREIA DA LAMA VERMELHA PARA A PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS EM LIGA DE ALUMÍNIO POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof^a. Dr^a. MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA


Prof. Dr. MARCIO ALEXANDRE MARQUES


Prof. Dr. JOSÉ LAZARO FERRAZ

“Um passo à frente e você não estará no mesmo lugar.” (Chico Science)

AGRADECIMENTOS

À minha família que me apoia não só neste trabalho, mas por toda a vida. Especialmente aos meus pais, meus ídolos. Meus irmãos, referências em experiências já vividas.

À minha amiga, parceira de profissão e noiva Carime dos Santos Souza, que foi pessoa fundamental para a realização deste trabalho, com ensinamentos, suporte técnico e apoio.

À professora e orientadora Dr^a. Maria Lúcia Pereira Antunes, primeiramente pela confiança depositada, ensinamentos, paciência e experiências compartilhadas. Sou muito grato pela oportunidade.

Ao Professor e coordenador do programa de Engenharia Civil e Ambiental, Dr. Gustavo Ribeiro, por todo apoio ao projeto, como também aos funcionários da secretaria de pós-graduação.

À Empresa CBA - Companhia Brasileira de Alumínio pelo fornecimento do resíduo.

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 e pela oportunidade concedida.

Ao Professor Dr. Sandro Donnini Mancini, pela oportunidade e apoio no começo do programa.

Ao Dr. Antônio Hortencio Munhoz Junior pelo apoio e conhecimento compartilhado.

Aos colegas Livia Sottovia, Rafael Ribeiro e Juliana Thomaz pelo suporte técnico.

Às técnicas de laboratório Jamille Altheman e Larissa Solano de Almeida pelas análises feitas por Microscopia Eletrônica, ao técnico Luan Augusto pelas análises de DRX, aos técnicos de laboratório Suzan da Silva Lessa, Letícia Boschini Fraga Gonçalves e Sandro Garcia Almeida pelo suporte técnico.

Às alunas de graduação Bruna Schatz e Ellen Chiochetti pelo auxílio com as medidas das amostras.

Aos laboratórios Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) e Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da UNESP de Sorocaba. Ao laboratório Multiusuário da UFSCar – campus de Sorocaba. Ao Laboratório de Caracterização e Processamento de Materiais da EE da Universidade Presbiteriana Mackenzie.

À Universidade Estadual Paulista – UNESP, por contribuir mais uma vez com minha formação profissional e pessoal.

Resumo

A geração de resíduos de mineração, sempre foi considerada um potencial risco ao meio ambiente, sendo de suma importância encontrar soluções alternativas de aproveitamento e valorização dos mesmos, com o objetivo de minimizar a disponibilidade no meio ambiente e atribuir novas funções para este tipo de material. O Brasil é um grande produtor de bauxita, sendo classificado entre os primeiros produtores desse mineral no mundo, porém o seu processamento gera um resíduo bastante alcalino denominado lama vermelha. Neste trabalho, foram determinadas propriedades físicas e químicas da lama vermelha total e de sua fração areia, obtida por peneiramento. Para isso foram feitas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), Fluorescência de Raios-X (FRX) e massa específica pela técnica de picnometria. Através desses resultados pode-se concluir que é possível através de uma técnica simples, segregar diferentes composições químicas elementares desse resíduo, como Si, Fe, Na e Ca. Atrelados à separação granulométrica, os resultados de massa específica mostram que a fração areia é mais densa e destaca-se também que cerca de 96% da massa da lama vermelha aqui estudada encontra-se nessa fração granulométrica. Também foi possível verificar a viabilidade de se utilizar esse resíduo e sua fração areia para produzir revestimentos em ligas de alumínio 1200, através de oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO). Dependendo das condições de deposições, como concentração (5 g/L e 10 g/L) e tempo de deposição (300, 600 e 900 segundos), os revestimentos propiciam características físicas e químicas diferentes, podendo proporcionar diferentes aplicabilidades para essas superfícies. Os resultados das análises por EDS permite concluir que os revestimentos obtidos utilizando-se lama vermelha total com menor concentração apresentam menos elementos químicos incorporados, já em relação aos revestimentos da lama vermelha fração areia há mais elementos incorporados, devido a uniformidade do tamanho das partículas. A análise cristalográfica dos revestimentos mostra que a fase alumina alfa é encontrada com maior presença nos revestimentos obtidos utilizando a fração areia da lama vermelha. Elementos como Ti e Si encontram-se também em algumas formas cristalinas nas deposições. A molhabilidade para os revestimentos obtidos com lama total apresentaram comportamento hidrofóbico, enquanto que com sua fração areia um comportamento hidrofílico. No teste de desgaste mecânico do pino sobre disco constatou-se que todos os revestimentos obtidos apresentaram melhorias na resistência mecânica, porém com melhor desempenho para os obtidos com lama vermelha total.

Palavras-chave: lama vermelha, oxidação eletrolítica assistida por plasma, liga alumínio 1200, resíduos sólidos.

Abstract

The generation of mining waste has always been conducted as a potential risk to the environment, and the amount of residual resources is the option of utilization and valorization, with the aim of minimizing the environment and new functions for this type of material. Brazil is a major producer of bauxite, being classified among the first producers of this mineral in the world, but its processing generates a rather alkaline residue called red mud. In this work, the physical and chemical properties of the total red mud and its sand fraction obtained by sieving were determined. For this, analyzes were performed by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersion Spectroscopy (EDS), X-Ray Fluorescence (FRX) and specific mass by the technique of pycnometry. Through these results it can be concluded that it is possible through a simple technique to segregate different elementary chemical compositions of this residue, such as Si, Fe, Na and Ca. The results show that the sand fraction is denser and that 96% of the mass of the red mud studied here is in this granulometric fraction. In this work, it was also possible to verify the viability of using this residue and its sand fraction to produce coatings in aluminum alloys 1200, through plasma assisted electrolytic oxidation (PEO). Depending on the deposition conditions, such as concentration (5g/ L and 10 g/L) and deposition time (300, 600 and 900 seconds), the coatings provide different physical and chemical characteristics and may provide different applicabilities for these surfaces. The results of the analyzes by ESD allow to conclude that the coatings obtained using total red mud with lower concentration have less incorporated chemical elements, already in relation to the coatings of the red mud sand fraction there are more incorporated elements, due to the uniformity of the particle size. The crystallographic analysis of the coatings shows that the alumina alpha phase is found with greater presence in the coatings obtained using the sand fraction of the red mud. Elements such as Ti and Si are also found in some crystalline forms in the depositions. The wettability for the coatings obtained with total mud presented a hydrophobic behavior, while with its sand fraction a hydrophilic behavior. In the test of mechanical wear of the pin on the disc, all the coatings must be respected in the mechanical resistance, but with better performance for the results with the total red mud.

Keywords: red mud, plasma-assisted electrolytic oxidation, aluminum alloy 1200, solid waste.

Índice de Figuras

Figura 1. Representação esquemática de uma célula para o processo de oxidação	9
Figura 2. Fluxograma da Metodologia do estudo.....	13
Figura 3. Amostras para análise no MEV na placa de vidro.	16
Figura 4. Layout da configuração do substrato de alumínio.	17
Figura 5. Croqui com sistema eletrolítico.	18
Figura 6. Foto do sistema eletrolítico em operação.....	18
Figura 7. Micrografia de pó da lama vermelha total 1500X(A) e 3000X(B).....	26
Figura 8. Micrografias do pó da fração areia da lama vermelha 1500X(A) e 3000X(B).....	27
Figura 9. Análise FTIR para LVT e LVA.....	28
Figura 10. Micrografia do substrato alumínio 1200 polido.....	29
Figura 11. Difratoograma do substrato de alumínio puro polido	30
Figura 12. Análise de FTIR.....	31
Figura 13. Verificação de temperatura no sistema eletrolítico em operação.	33
Figura 14. Placas de Alumínio Pura e Depositadas com LVT e LVA	33
Figura 15. Micrografias dos revestimentos da Lama Vermelha Total.	34
Figura 16. Micrografias dos revestimentos de Lama Vermelha Fração Areia.....	37
Figura 17. Difratoogramas obtidos por DRX para Lama Vermelha Total.....	40
Figura 18. Difratoogramas obtidos por DRX para Lama Vermelha Fração Areia.....	42
Figura 19. Espectroscopia de Infravermelho por FTIR.....	45
Figura 20. Gráfico de ângulos de contato da água dos revestimentos de lama vermelha total. ..	46
Figura 21. Gráfico de ângulo de contato da água com lama vermelha fração areia.....	47
Figura 22. Rugosidade dos revestimentos de lama vermelha total.	48
Figura 23. Rugosidade da lama vermelha fração areia.....	49
Figura 24. Espessura por corrente parasita nos revestimentos de lama vermelha total.....	50
Figura 25. Espessura de corrente parasita nos revestimentos de lama vermelha fração areia. ...	52
Figura 26. Gráfico de Ensaio Pino Sobre Disco da Lama Vermelha Total.....	54
Figura 27. Gráfico Ensaio Pino sobre disco da lama vermelha fração areia	55

Índice de Tabelas

Tabela 1. Elementos encontrados na Lama Vermelha.	6
Tabela 2. Principais elementos encontrados na lama vermelha	7
Tabela 3. Percentagem em massa da liga de alumínio 1200	12
Tabela 4. Propriedades Físicas da liga de alumínio 1200	12
Tabela 5. Características mecânicas da liga de alumínio 1200	12
Tabela 6. Parâmetros utilizados na fonte de energia.	17
Tabela 7. Nomenclatura utilizada nos revestimentos.	19
Tabela 8. Parâmetros utilizados para o Perfilômetro.	22
Tabela 9. Parâmetros do ensaio do Pino sobre Disco.....	22
Tabela 10. Valores de massa específica para Lama vermelha total e Lama vermelha fração areia.	24
Tabela 11. Concentrações de óxidos nas frações da lama vermelha.	25
Tabela 12. Elementos encontrados no ensaio de EDS.	27
Tabela 13. Análise por EDS.	29
Tabela 14. Valores de densidade de corrente média no PEO.	32
Tabela 15. Estruturas encontradas nos revestimentos por análise das micrografias do MEV para a deposição com lama vermelha total.....	35
Tabela 16. Composição elementar na análise por EDS para a deposição com lama vermelha total.....	35
Tabela 17. Estruturas encontradas nos revestimentos por análise das micrografias do MEV para a deposição com fração areia da lama vermelha.	38
Tabela 18. Composição elementar realizada por EDS para a deposição com fração areia da lama vermelha.	38
Tabela 19. Elementos verificados na análise por EDS para ambas as frações de lama vermelha.	39
Tabela 20. Fichas e Minerais encontrados nos revestimentos obtidos por PEO com lama vermelha Total na solução eletrolítica.	41
Tabela 21. Fichas e Minerais encontrados nos revestimentos obtidos por PEO com lama vermelha fração areia na solução eletrolítica	43
Tabela 22. Bandas verificadas na análise por FTIR.	45
Tabela 23. Análise de Variância para os dados de Rugosidade da Lama Vermelha Total	48
Tabela 24. Análise de Variância para os dados de Rugosidade da Lama Vermelha Fração Areia	49
Tabela 25. Análise de Variância para os dados de Espessura da Lama Vermelha Total	50
Tabela 26. Análise de Variância para os dados de Espessura da Lama Vermelha Total para 5g/L	51
Tabela 27. Análise de Variância para os dados de Espessura da Lama Vermelha Total para 10g/L	51
Tabela 28. Análise de Variância para os dados de Espessura da Lama Vermelha Fração Areia	52
Tabela 29. Análise de Variância para os dados de Espessura da Lama Vermelha Fração Areia para 5g/L	53
Tabela 30. Análise de Variância para os dados de Espessura da Lama Vermelha Fração Areia para 10g/L	53
Tabela 31. Resultados da placa de alumínio no ensaio de pino sobre disco	53

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Objetivos	3
2.1. Objetivo Geral	3
2.2. Objetivos Específicos.....	3
3. Revisão Bibliográfica.....	4
3.1. Lama Vermelha	4
3.1.1. Tipos de Disposição do Resíduo Lama vermelha	7
3.2. Oxidação de Plasma Eletrolítico	9
3.3. Liga de Alumínio 1200	11
4. Materiais e Métodos.....	13
4.1. Coleta e Separação granulométrica das amostras de lama vermelha	13
4.2. Caracterização do Resíduo Lama vermelha	14
4.2.1. Determinação da Massa Específica	14
4.2.2. Determinação da Composição Química por Fluorescência de Raios X (FRX)...	14
4.2.3. Determinação da Estrutura Molecular por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	15
4.2.4. Avaliação por Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva.....	15
4.3. Produção dos revestimentos por oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO)	16
4.3.1. Preparo dos substratos de liga de alumínio 1200	16
4.3.2. Obtenção dos revestimentos por PEO	17
4.4. Técnicas de Caracterização do substrato de alumínio e dos revestimentos em liga alumínio 1200.....	19
4.4.1. Determinação da Estrutura Molecular por Espectroscopia por Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	19
4.4.2. Avaliação por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	20
4.4.3. Análise dos revestimentos por técnica de difração de raios X (DRX)	20
4.4.4. Espessura medida por Corrente Parasita	20
4.4.5. Medida do ângulo de contato	21
4.4.6. Perfilometria.....	21
4.4.7. Desgaste Mecânico – Pino Sobre Disco.....	22

4.4.8.	Análise de variância (ANOVA)	23
5.	Resultados e Discussões.....	24
5.1.	Caracterizações do resíduo da Lama Vermelha Total e Lama Vermelha Fração Areia 24	
5.1.1.	Determinação de Massa Específica	24
5.1.2.	Fluorescências de Raios-X (FRX).....	24
5.1.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	26
5.1.4.	Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	28
5.2.	Caracterizações do Substrato de Alumínio	29
5.2.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	29
5.2.2.	Difração de Raios X (DRX) para o substrato de alumínio puro.....	29
5.2.3.	Espectroscopia por Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	30
5.2.4.	Rugosidade	31
5.2.5.	Molhabilidade.....	31
5.3.	Processamentos a Plasma e Caracterização dos Revestimentos assistidos por PEO ..	32
5.3.1.	Processamento de Oxidação Eletrolítica Assistida por Plasma (PEO).....	32
5.3.1.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	33
5.3.1.2.	Difração de Raios X (DRX)	39
5.3.1.3.	Espectroscopia por Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)	44
5.3.1.4.	Medida do Ângulo de Contato	46
5.3.1.5.	Rugosidade	47
5.3.1.6.	Espessura por Corrente Parasita	50
5.3.1.7.	Desgaste Mecânico – Pino Sobre Disco.....	53
6.	Conclusões	56
7.	Referências Bibliográficas	58

1. Introdução

A geração e o acúmulo de resíduos da indústria de mineração sempre foram considerados um potencial risco no tocante a interferências negativas ao meio ambiente, solo, ar e água, de maneira geral. É de suma importância que soluções alternativas de aproveitamento e/ou valorização destes resíduos sejam modernizadas e implementadas, com o objetivo de minimizar a disponibilidade no meio ambiente atribuindo novas funções para este tipo de material.

O Brasil se destaca por ser um grande produtor mundial de diferentes minérios, destacando-se em especial na classe dos metálicos como ferro, alumínio, cobre, nióbio entre outros (DNPM, 2018). Associado a grande produção mineral tem-se sempre a geração de resíduo. Dentre os diversos tipos de resíduos gerados pela mineração brasileira, vale destacar a lama vermelha, resíduo gerado no processo de beneficiamento da bauxita para a produção de alumina empregada para a obtenção do alumínio.

Segundo a Associação Brasileira de Alumínio, o Brasil é o terceiro produtor mundial de bauxita, sendo precedido pela Austrália e China (ABAL, 2017), fato que promove a transformação geográfica da região onde ocorre a exploração acarretando em grande impacto ambiental, sendo gerados subprodutos da produção mineral. Este mineral, depois de beneficiado gera a alumina, que é utilizada para a produção do alumínio, metal largamente utilizado em diversas esferas da sociedade e tecnologia, desde obras civis, embalagens, indústria naval e aeronáutica, etc. (WALSH et al., 2009).

A composição química da lama vermelha é bastante dependente da bauxita processada, que é característica da região que esta foi explorada, porém de maneira geral, é rico em óxidos de alumínio, ferro, silício, titânio além de conter terras raras (BORRA et al., 2015). Estudos recentes com esse resíduo têm procurado recuperar e separar os seus componentes, principalmente os metais e terras raras (DAVRIS, et.al., 2016 e BORRA et al., 2015), de forma a aproveitá-lo e atribuir um maior valor agregado. Estes estudos mostram que a recuperação de seus constituintes pode ser obtida de forma química (através da lixiviação) ou através das propriedades físicas (separação magnética e centrifugação) (PEPPER, COUPERTWHITE e MILLAR, 2016).

Uma das aplicações que se tem estudado na UNESP Sorocaba para o aproveitamento da lama vermelha é o seu uso para produção de revestimentos

cerâmicos em metais de modo a protegê-los contra corrosão e desgaste (SOTTOVIA et al., 2014). Uma técnica promissora utilizada para a obtenção dessas camadas protetivas é a chamada Oxidação eletrolítica assistida por plasma (do inglês *Plasma Electrolytic Oxidation* – PEO) (YEROKHIN et al., 1999). Esta é uma técnica semelhante à anodização, porém onde se utilizam tensão da ordem de centenas de volts e soluções eletrolíticas contendo em geral silício. A ideia de explorar a separação de compostos de silício da lama vermelha para essa aplicação pode ser promissora. Sendo assim, este trabalho visa dar continuidade nesta linha de pesquisa, desenvolvendo e caracterizando revestimentos obtidos com resíduos (SOUZA et al., 2015 e PALINKAS, 2017) em ligas metálicas de alumínio, por PEO.

Para este trabalho, foi separada a fração granulométrica areia da lama vermelha, através de peneiramento, para que assim fosse possível caracterizar a fração total da lama vermelha e essa fração do resíduo física e quimicamente de modo a identificar potenciais usos para esse material e também estudar a sua utilização na produção de revestimentos protetivos em liga de alumínio pela técnica de PEO.

Foi avaliada a influência do tipo de resíduos utilizado na solução eletrolítica (lama vermelha em sua composição total e a fração areia desse material), a concentração da solução eletrolítica (5 g/L e 10 g/L) e a influência do tempo de tratamento dessas superfícies de liga de alumínio por PEO, nas características dos revestimentos obtidos.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Este estudo tem o objetivo de avaliar e comparar as deposições obtidas por oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO) da lama vermelha total e lama vermelha fração areia em liga de alumínio 1200, verificando a influência do tipo de resíduo utilizado na solução eletrolítica, a concentração da solução e o tempo de tratamento, nas características físico químicas dos revestimentos.

2.2. Objetivos Específicos

- Separar a fração granulométrica areia da lama vermelha e caracteriza-la, quanto a sua morfologia, composição química e densidade.
- Comparar as características físicas e químicas da fração areia da lama vermelha com as características da lama vermelha total.
- Obter revestimentos em liga de alumínio 1200, através da técnica de PEO, utilizando-se: lama total e a fração areia da lama vermelha na solução eletrolítica, com diferentes concentrações (5 g/L e 10 g/L) e diferentes tempos de deposição (300 s, 600 s e 900 s).
- Caracterizar os revestimentos obtidos quanto a sua: morfologia (por Microscopia eletrônica de Varredura - MEV), composição química (Espectroscopia por energia dispersiva – EDS e Espectroscopia de Infravermelho com Transformações de Fourier - FTIR), cristalinidade (por Difração de Raios X - DRX), rugosidade (por perfilometria), molhabilidade (através de medida de ângulo de contato), espessura (corrente parasita) e desgaste mecânico (pela técnica de pino sobre disco).

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Lama Vermelha

O resíduo proveniente do processo do refino da bauxita através do Processo Bayer é a lama vermelha. Este resíduo além da toxicidade é um problema devido aos grandes volumes gerados e armazenados em barragens de vasta área territorial, e a falta de destinação final que comporte este montante. (SILVA FILHO, ALVES e DA MOTTA, 2007).

Além da questão do grande volume armazenados de rejeitos, o impacto ambiental e risco associado a este armazenamento representam grande preocupação para sociedade local e geral, órgãos fiscalizadores e responsáveis pelo empreendimento (POWER, GRAFE e KLAUBER, 2011). Os riscos locais podem ser relacionados com a alcalinidade e seus potenciais impactos nas águas subterrâneas e superficiais. Com o constante aumento da produção de alumínio e consequente maior geração de lama vermelha, os desafios para o gerenciamento e manejo adequado deste resíduo são itens de muito interesse da indústria de alumínio, e as alternativas para este fim não vêm sendo tratadas com a importância devida (LIU et al., 2014).

Atualmente, a taxa de geração mundial deste subproduto gira em torno de 150 milhões de toneladas por ano. Porém, o que está armazenado em escala mundial gira em torno dos 3 bilhões de toneladas (EVANS, NORDHEIM e TSESMELIS, 2012). Segundo Ujaczki et al., (2018), menos de 2% deste resíduo são aproveitados, sendo o restante armazenado em depósitos ou lagoas de acumulação.

Segundo Power, Grafe e Klauber (2011) antes da década de 70, a destinação da lama vermelha era realizada via bombeamento por emissários que descarregavam em alto mar. Aplicações recentes mostram que a destinação vem sendo realizada por disposição em lagoas e empilhamento seco, que é um método de compressão da lama vermelha utilizando um filtro prensa ou um tipo de filtração a vácuo antes de serem espalhadas em camadas. As desvantagens de ambas as técnicas é que ocupam grande área territorial e o terreno torna-se inadequado para uso futuro. Outro método utilizado segundo Evans, Nordheim e Tsesmelis (2012), dependendo do tipo de lama vermelha utilizada, seria a separação em duas granulometrias diferentes, uma fração mais fina (menor que 100 μm) e outra mais grossa (maior que 150 μm) (JONES, HAYNES e PHILLIPS, 2012).

Segundo Binnemans et al. (2013), há aplicações práticas relacionadas a valorização deste resíduo, como material cerâmico e produção de material da construção civil, porém em questões de escalas industriais ainda é insuficiente para sanar estas pendências (KINNARINEN et al., 2018). Além das referidas aplicações, podem ser aproveitadas na metalurgia (YANG et al., 2015 e BORRA et al., 2015), agricultura (SCHWARZ e LALIK, 2012) e pigmentação e catalisadores (FEIGL et al 2012).

A bauxita é um resíduo caracterizado como altamente alcalino e composto por uma diversidade de metais e minerais (POWER, GRAFE e KLAUBER, 2011). Os perigos relacionados ao grande armazenamento destes resíduos seriam as formações de poeiras. Basicamente a lama vermelha é constituída por óxidos de alumínio, silício, titânio e ferro, com algumas composições de metais pesados. A proporção destes minerais varia de acordo com a natureza da lama vermelha, especificamente em que região ela é gerada (EVANS, NORDHEIM e TSESMELIS (2012)). Pela normatização brasileira, a ABNT NBR10004, substâncias que contenham elementos como chumbo, cromo, níquel e cádmio, dependendo da concentração possam ser classificados como resíduos perigosos. Outro detalhe apontado na norma, além da composição, o pH sendo maior ou igual a 12,5 tornam-se substâncias corrosivas.

Outro ponto a ser considerado devido a periculosidade deste resíduo é quando estocada em grandes quantidades, pois no processo de obtenção de alumínio (Processo Bayer), é utilizada soda cáustica para dissolver o silicato de alumínio (LIU e NAIDU, 2014).

Um ponto que deve ser mais bem explorado é o aproveitamento de metais que são matérias primas para muitas indústrias. Outros estudos como materiais adsorventes para remoção de poluentes, agregado de artefatos de construção civil (tijolo, cimentos, concretos, e como base de fundações rodoviárias), coagulantes, catalisadores e como agentes neutralizadores de resíduos ácidos, por terem uma característica alcalina (RAI et al., 2013).

Segundo Evans, Nordheim e Tsesmelis (2012), a proporção relativa ao peso da composição da lama vermelha é de 5 a 30% de óxido de alumínio, 5 a 60% óxido de ferro e 0,3 a 15% de óxido de titânio. Com isto torna-se um resíduo interessante quando o quesito for recuperação e aproveitamento de metais.

Na Tabela 1 são resumidos os elementos principais e secundários com maior ocorrência nos estudos de caracterização da lama vermelha (LIU, 2014).

Tabela 1. Elementos encontrados na Lama Vermelha.

Elementos contidos na lama vermelha			
Elementos principais	Concentrações (%)	Elementos secundários	Concentrações (mg/kg)
Fe	4,52 - 50,6	U	50 - 60
Al	4,42 - 16,06	Ga	60 - 80
Si	2,16 - 14,86	V	730
Na	0,98 - 7,79	Zr	1230
Ca	0,39 - 16,72	Sc	54
Ti	0,98 - 5,34	Cr	497
		Mn	85
		Y	68
		Ni	31
		Zn	20
		Lantanídeos	0,1 - 1
		Th	20 - 30

Fonte: Adaptado Liu (2014)

Para a indústria de produção de alumínio a lama vermelha é um tema relevante na questão de responsabilidade ambiental e econômica, em questões de matéria-prima desperdiçada (PEPPER, COUPERTWHITE e MILLAR, 2016).

Estes elementos são recursos em potencial para a indústria de tecnologia, de maneira mais ambientalmente correta. Estados Unidos e Europa adotaram estes materiais como críticos em relação à disponibilidade de oferta por relevância econômica financeira (DAVRIS, et.al., 2016.)

Além dos óxidos de ferro, alumínio e titânio, metais valiosos como vanádio, gálio, escândio e lantanídeos foram identificados segundo Liu e Naidu (2014 apud Samouhos et al., 2017). Portanto torna-se um resíduo com alta capacidade de valorização.

Segundo Samouhos et al (2017), estudos em caráter de experimentos, mostram que a recuperação de metais de determinados minerais é possível. Mas, devido ao alto custo proveniente dos grandes volumes gerados de resíduos sólidos e/ou líquidos torna-se um processo de alto custo econômico pensando em uma escala industrial. Além disso, a recuperação dos metais presentes na lama vermelha torna-se complicada devido a maneira como estes metais estão compostos, na maioria das vezes em óxidos.

Na Tabela 2 são demonstradas as concentrações do ferro e dos outros principais elementos encontrados na lama vermelha, conforme descrito anteriormente. Em sua totalidade, ultrapassam mais de 300 formas minerais para o elemento ferro (LIU, 2014).

Tabela 2. Principais elementos encontrados na lama vermelha

Minerais principais e secundários encontrados na lama vermelha		
Elementos	Mineral	Fórmula Química
Fe	Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	Geothite	$\alpha\text{-FeOOH}$
	Magnetita	Fe_3O_4
	Ilmenite	FeO.TiO_2
	Ferryhydrite	$\text{Fe}_2\text{O}_3.0.5\text{H}_2\text{O}$
	Maghemite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Al	Gibbsite	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$
	Bohemite	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3.\text{H}_2\text{O}$
	Diaspore	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3.\text{H}_2\text{O}$
Ti	Anatase	TiO_2
	Rutile	TiO_2
	Perovskite	CaTiO_3
	Ilmenite	FeO.TiO_2
Si	Quartzo	SiO_2
	Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Sillimanite	Al_2SiO_5
	Halloysite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Sodalite	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$
	Cancrinite	$\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{CO}_3)_2 \text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}].2\text{H}_2\text{O}$
Terras raras	Monazite	$(\text{Ce, La, Pr, Nd, Th, Y})\text{PO}_4$
	Xenotime	YPO_4
	Synchysite	$\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$

Fonte: (LIU, 2014).

3.1.1. Tipos de Disposição do Resíduo Lama vermelha

Segundo Tamotia (2000) existem basicamente três técnicas de disposições para o resíduo lama vermelha: úmida, semi-úmida e *offshore*. Cada método é inteiramente dependente das características de cada lama, como por exemplo, geologia, região geográfica, localização em relação a indústria de alumina e condições climáticas. A seguir são descritos as principais metodologias para disposição da lama vermelha.

Disposição Úmida

O método úmido seria o método convencional onde o rejeito (lama vermelha) é bombeado até uma lagoa de decantação. Esse efluente pode chegar até a 30% de sólidos. Nesta etapa a lama é sedimentada, e há um sobrenadante que é reaproveitado pela indústria de alumínio. As vantagens deste método podem ser consideradas as de menor custo de implantação, ausência da necessidade de pré-tratamento e redução da possibilidade de ocorrência de poeira alcalina. As desvantagens deste método são que há maiores riscos de contaminações de águas subterrâneas, modificação na paisagem devido à necessidade de grandes áreas, alterando fauna e flora local, rompimento de diques de barragens, podendo contaminar com despejo de solução alcalina (POWER, GRAFE e KLAUBER, 2011; SILVA FILHO, ALVES e DA MOTTA, 2007)..

Disposição semi-úmida

Neste método a facilidade de manejo é mais controlada, ocupando uma menor área de ocupação, menor volume de rejeitos, sendo assim o mais utilizado ultimamente. O teor de sólidos é bem diferente do método úmido, chegando a até 55% de sólidos (POWER, GRAFE e KLAUBER, 2011). Devido à maneira de disposição que são em formatos de montes, é dispensado o uso de diques de contenção de grandes proporções (SILVA FILHO, ALVES e DA MOTTA, 2007). As vantagens destes métodos são as menores áreas requeridas, menor potencial de contaminação devido ao teor de sólidos e o acondicionamento. As desvantagens que podem ser mencionadas são a possibilidade de poeira alcalina e maior custo de implantação (POWER, GRAFE e KLAUBER, 2011).

Disposição *offshore*

A disposição *offshore* é ocorrida em meios hídricos, na maioria das vezes em alto mar (SILVA FILHO, ALVES e DA MOTTA, 2007).., as vantagens deste método seria que com disposição em águas profundas, este método torna-se fundamental para locais de difícil topografia e disponibilidade de área, ocorrendo conseqüentemente um menor custo de manutenção. As desvantagens do método seria o preenchimento do fundo oceânico com o material sedimentável podendo ocorrer a morte do ecossistema no local do despejo (DAUVIN, 2010; POWER, GRAFE e KLAUBER, 2011).

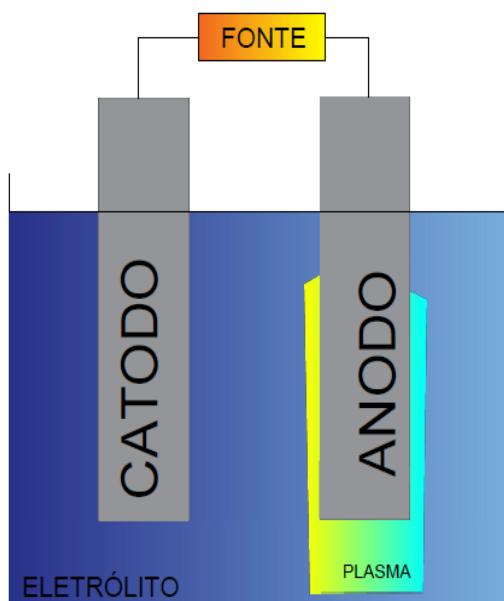
3.2. Oxidação de Plasma Eletrolítico

A técnica de Oxidação eletrolítica assistida por plasma (do inglês: *Plasma Electrolytic Oxidation* – PEO) é largamente utilizada para a produção de materiais cerâmicos aplicados em ligas metálicas, como por exemplo, o alumínio (YEROKHIN et al., 1999; XUE et al., 1998; CURRAN e CLYNE 2006). O processo em que estes metais são submetidos há uma ocorrência de faíscas na superfície da liga de alumínio (ZHU et al., 2017).

No processo de PEO, o material metálico sofre um processo eletroquímico que age sobre o alumínio, contribuindo para melhorias na resistência da camada depositada, em comparação com o processo de anodização (VENUGOPAL et al., 2011). Outras melhorias que podem ser mencionadas é a resistência à corrosão, ao choque térmico e também uma solução para a adesão ao substrato (liga metálica) (YEROKHIN et al., 1999)

As duas técnicas (anodização e PEO) apresentam semelhança, nas quais são imersos na solução eletrolítica dois eletrodos (catodo e anodo), cuja amostra que receberá o tratamento é colocada juntamente com o anodo, sendo aplicada assim uma tensão que formará um revestimento metálico, produzida pela oxidação do processo (MATYNKINA et al., 2017). É exemplificado o sistema através da Figura 1.

Figura 1. Representação esquemática de uma célula para o processo de oxidação



Fonte: Adaptado de Antonio, 2011

A anodização por sua vez é um processo que atinge uma voltagem entre 10-80V, sendo aplicado a um cátodo inerte. São empregados em certos metais como Alumínio, Magnésio e Titânio, devido a presença de óxidos é formado uma película sobre a superfície, sendo por muitas vezes muito finas e altamente porosas. Outras características da anodização é que são utilizadas para a produção de microestruturas em escalas de nanopartículas. (CLYNE e TROUGHTON, 2018). Já no processo de PEO as tensões são em escalas bem maiores (250V – 750V) do que em comparação que a anodização. A oxidação não ocorre por meio de transporte de íons através do eletrólito e sobre uma camada fina de óxido, mas sim por uma combinação de átomos de metais e oxigênio através de íons no plasma de descarga. Este processo colabora para a produção de camadas mais espessas, resultando por muitas vezes em estruturas cristalinas mais complexas, devido a liberação de altas temperaturas. Apesar de possuírem estruturas porosas, os metais que sofrem o processo de PEO são mais resistentes que as estruturas submetidas ao processo de anodização (CLYNE e TROUGHTON, 2018). A formação da camada de revestimento é um processo combinado de oxidação da liga metálica, deposição no eletrólito e descarga elétrica em solução (ZHU, 2017).

Para ocorrer o tratamento adequado, a voltagem deve permanecer constante para que o revestimento torne-se espesso o suficiente, caso contrário as faíscas serão cada vez mais fracas, não sendo realizada a aplicação necessária (HUSSEIN et al., 2010). Esta geração de faíscas é efeito da formação de micro arcos, devido a geração do plasma, que é resultante do processo de ionização dos gases gerados durante o processo de eletrólise (MATYKINA et al., 2017).

No quesito da tratativa ambiental, a vantagem da aplicação do PEO, mostra-se uma opção, por não exigir processos que envolvam o tratamento com metais pesados, cromatos, ácidos, etc. (PAIVA et al., 2015). Além disto, outro ponto interessante seria o baixo investimento do processo, operação simplificada, fácil acessibilidade, por isso o método do PEO tem atraído muitas frentes para tratamento de superfícies (MATYKINA et al., 2017).

Segundo Walsh et al (2009) há várias aplicações industriais através do processo de PEO em ligas metálicas, como por exemplo:

- Ligas de Alumínio
 - ✓ Fabricação de ferramentas com uma espessura de 30-80 μm ;
 - ✓ Engenharia espacial, com espessuras de 50-100 μm ;
 - ✓ Processamento têxtil em rotores, com revestimentos de 100-150 μm ;
 - ✓ Componentes Eletrônicos (dissipador de calor), com espessuras de 30-50 μm ;
- Ligas de Alumínio–Silício
 - ✓ Motores Automotivos, aplicados em pistões e camisas de cilindro com espessuras de 100-150 μm ;
- Ligas de Magnésio
 - ✓ Lazer e produtos esportivos (quadros de bicicleta), com espessuras de 40-80 μm ;
- Ligas de Alumínio-Magnésio
 - ✓ Extração de gases e óleos (selos e anéis), com espessuras de 60-120 μm ;
- Ligas de Titânio
 - ✓ Engenharia Biomédica (fixação cirúrgica), com espessuras de 4-10 μm ;
- Ligas de Aço Inoxidável
 - ✓ Engenharia de vácuo (rotores e válvulas de bomba), com espessuras de 40-50 μm ;

3.3. Liga de Alumínio 1200

O alumínio por sua versatilidade em possuir propriedades como impermeabilidade, opacidade, leveza, maleabilidade, durabilidade, soldabilidade, resistência à corrosão é um dos metais mais utilizados em escala mundial. É um metal que está presente no cotidiano da sociedade podendo também ser empregado em embalagens, transportes, cosméticos, medicamentos, refratários, pigmentos, utensílios domésticos, eletrônicos, construção civil e como condutor elétrico (ABAL, 2018).

Para a realização das deposições das frações da lama vermelha foram utilizadas placas de alumínio de liga 1200, que segundo ABNT (2006) sua composição em massa é descrita como na Tabela 3.

Tabela 3. Percentagem em massa da liga de alumínio 1200

Elementos	Percentagem massa (%)
Alumínio	98,75
Silício + Ferro	1,00
Titânio	0,05
Manganês	0,05
Cobre	0,05
Zinco	0,10

Fonte: ABNT, 2006

Em relação às características físicas da liga de alumínio 1200, pode-se citar os parâmetros descritos na Tabela 4.

Tabela 4. Propriedades Físicas da liga de alumínio 1200

Parâmetros	Valores
Condutibilidade Elétrica	56% I.A.C.S
Condutibilidade Térmica	0,52 – 0,54 cal/cm.s°C
Densidade	2,70 g/cm ³
Expansão Térmica	24x10 ⁶ x1/°C
Módulo de Elasticidade	64000 - 69000 Mpa
Ponto de Fusão	658°C

Fonte: ABAL, 2018

Através da Tabela 5 são citados os parâmetros mecânicos da liga de alumínio 1200.

Tabela 5. Características mecânicas da liga de alumínio 1200

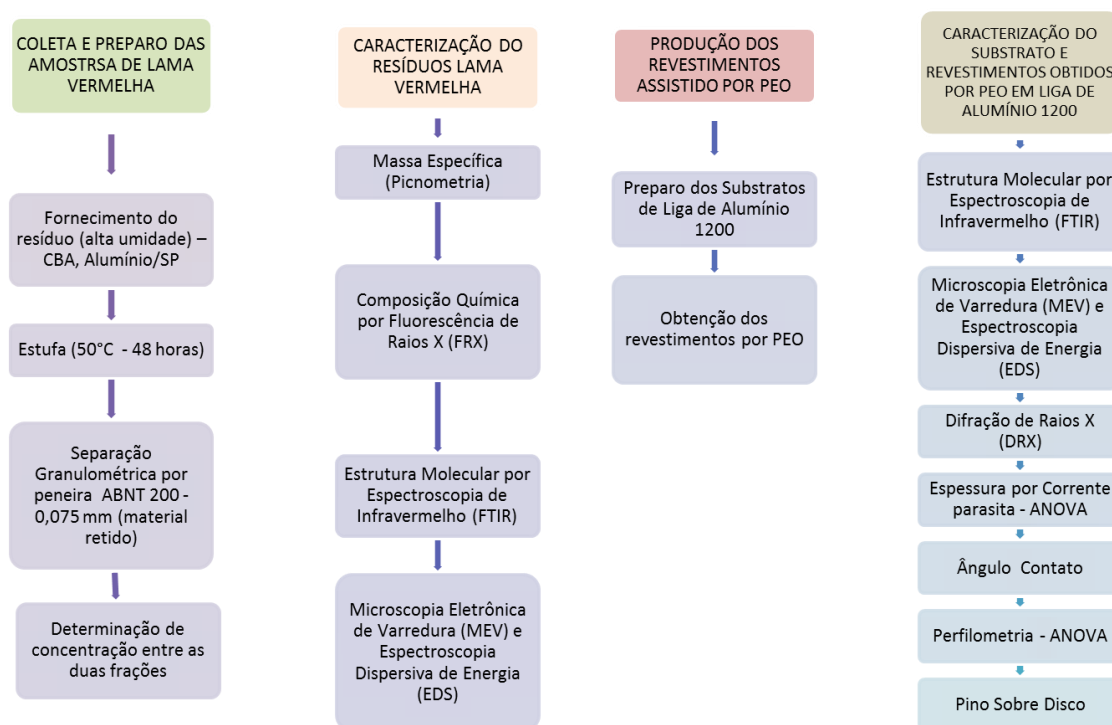
Parâmetros	Valores
Limite de resistência	128 - 172 Mpa
Limite de escoamento	152 Mpa
Alongamento	3 - 9 %
Dureza	41 Brinell
Têmpera	3/4D

Fonte: ABAL, 2018

4. Materiais e Métodos

De maneira resumida é apresentado o fluxograma (Figura 2) de toda a metodologia aplicada neste estudo para obtenção dos resultados de caracterizações.

Figura 2. Fluxograma da Metodologia do estudo



Fonte: O Autor, 2019

4.1. Coleta e Separação granulométrica das amostras de lama vermelha

Neste trabalho o resíduo utilizado para a preparação da solução eletrolítica empregada no sistema PEO é a lama vermelha. Esse material foi adquirido junto à uma empresa de beneficiamento da bauxita, localizada no município de Alumínio/SP. A amostra foi coletada da lagoa de disposição de lama vermelha, e foi recebida na forma pastosa.

Devido a umidade presente neste resíduo, foi feito um processo de secagem. Para isso foi utilizada uma estufa (marca Nova Ética), mantida a temperatura de 50°C, durante 48 horas.

Como este estudo também propõe trabalhar com a fração granulométrica da lama vermelha correspondente a areia, foi realizado o peneiramento do material após a secagem. Foi utilizada com uma peneira de abertura 0,075 mm (ABNT 200). O material

retido na peneira foi separado, sendo denominado neste trabalho de fração areia da lama vermelha.

Foi medida a massa total (LVT) após a secagem, e com o peneiramento foi novamente pesada a parte retida na peneira (LVA), determinando assim relação entre as duas frações. Esta análise foi realizada para determinar a porcentagem da fração areia correspondente na lama vermelha total. Foram medidas duas amostras para esta determinação, tirando a média entre elas.

4.2. Caracterização do Resíduo Lama vermelha

Neste trabalho foi feita uma caracterização físico química da lama vermelha total e da fração areia desse resíduo. A seguir são descritas as técnicas e análises realizadas para isso.

4.2.1. Determinação da Massa Específica

A massa específica da lama vermelha total e da fração areia desse resíduo foi determinada utilizando-se a técnica da Picnometria (CAPUTO, 1988) e utilizando-se a Equação 1.

$$D = (P_s * D_a) / (P_s + P_2 - P_1) \quad (1)$$

Onde:

- **D** é a Massa específica em (g/cm³)
- **P_s** é a Massa seca em (g)
- **D_a** é a Densidade da água em (g/cm³)
- **P₂** é a Massa do picnômetro com água em (g)
- **P₁** é a Massa do picnômetro + lama + água em (g)

4.2.2. Determinação da Composição Química por Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica de fluorescência de Raios X (FRX) utiliza-se da radiação X para excitar os átomos constituintes de uma amostra, identificando assim a sua composição química de forma quantitativa.

O equipamento utilizado para a análise foi o modelo X-Supreme, do fabricante *Oxford*. Para o preparo da amostra a prensa utilizada é do modelo Carver 3853-0, do fabricante Carver, sendo utilizada a carga de prensagem de 12 toneladas. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Processamento de Materiais da EE da Universidade Presbiteriana Mackenzie.

4.2.3. Determinação da Estrutura Molecular por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A técnica FTIR (do inglês: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), consiste em analisar a estrutura molecular das amostras, através do espectro das bandas de ligações moleculares presentes no material.

Através do equipamento Jasco FTIR-410, localizado no LaPTec da UNESP Sorocaba, foram analisados: o resíduo bruto (pó da lama vermelha total) e o pó da lama vermelha fração areia, os substratos polidos (sem deposição) e os substratos com os revestimentos depositados por PEO. Para as análises dos grupos químicos presentes nas amostras, foram realizadas 128 varreduras na faixa de número de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com a resolução de 4 cm^{-1} .

4.2.4. Avaliação por Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva

A morfologia das partículas constituintes do resíduo foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A composição química elementar dessas amostras foi avaliada por Espectroscopia por energia dispersiva (EDS), técnica que se encontra anexa ao microscópio eletrônico de varredura utilizado.

Estas análises foram realizadas utilizando um Microscópio de Eletrônico de Varredura, JEOL JSM-6010LA do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat), localizado na UNESP Sorocaba.

Para a preparação das amostras, o resíduo da lama vermelha total e de sua fração areia foi diluído em água destilada e uma pequena gota foi depositada diretamente sobre uma lamina de vidro e sobre fita de carbono (Figura 3). Esperou-se evaporar a água durante um dia, de forma a obter as partículas bem dispersas para análise.

Figura 3. Amostras para análise no MEV na placa de vidro.



Fonte: O Autor, 2018.

Essas amostras foram metalizadas por ouro e paládio para melhorar a sua condutividade e assim melhorar a qualidade da imagem. Para os recobrimentos foi utilizado o equipamento Denton Vacuum Desk V, do LMCMat da UNESP/Sorocaba.

4.3. Produção dos revestimentos por oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO)

Utilizando-se as amostras de resíduo estudadas anteriormente (lama vermelha e fração areia da lama vermelha), foi possível obter os revestimentos pela técnica de oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO). Para essa técnica foram utilizados substratos de liga de alumínio, no qual o resíduo foi depositado, em diferentes condições de deposição que são descritas nos itens a seguir.

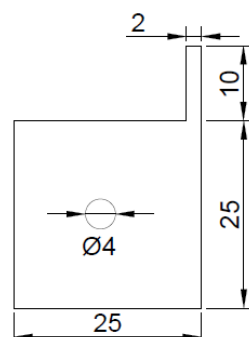
4.3.1. Preparo dos substratos de liga de alumínio 1200

Os substratos deste trabalho são feitos de ligas de alumínio 1200, apresentando a seguinte composição: 0,05% de Cobre, 0,05% de Manganês, 0,10% de Zinco, 1,0% de Silício mais Ferro, 0,05% de Titânio, sendo o restante, cerca de 98,75% em alumínio (ABNT, 2006).

Os substratos foram cortados nas dimensões de 25 mm de largura, 25 mm de comprimento e 1,2 mm de espessura, seguindo a geometria utilizada em estudos do grupo de pesquisa realizados com outros resíduos (SOTTOVIA, 2015; SOUZA et al., 2015, PALINKAS, 2017). Como se vê na Figura 4, a geometria dos substratos apresenta uma extensão de dimensões 10 mm de largura e 2 mm de comprimento, que tem a

função de fixação no sistema eletrolítico e possuem um furo central de diâmetro 4mm para ensaios de resistência mecânica.

Figura 4. Layout da configuração do substrato de alumínio.



Fonte: O Autor, 2018.

Todos os substratos foram polidos antes da realização do tratamento do PEO, utilizando uma lixadeira e lixas de 220, 320, 400, 600 e 1200 micras. Para o acabamento final dessas peças, utilizou-se um produto específico de polimentos para metais (Kaol). Após este processo os substratos foram limpos com detergente (Det Limp S32), acetona, água destilada, álcool isopropílico em ultrassom, por um período de 600s. Em seguida foram secos por secador térmico (marca Black & Decker® Profissional).

4.3.2. Obtenção dos revestimentos por PEO

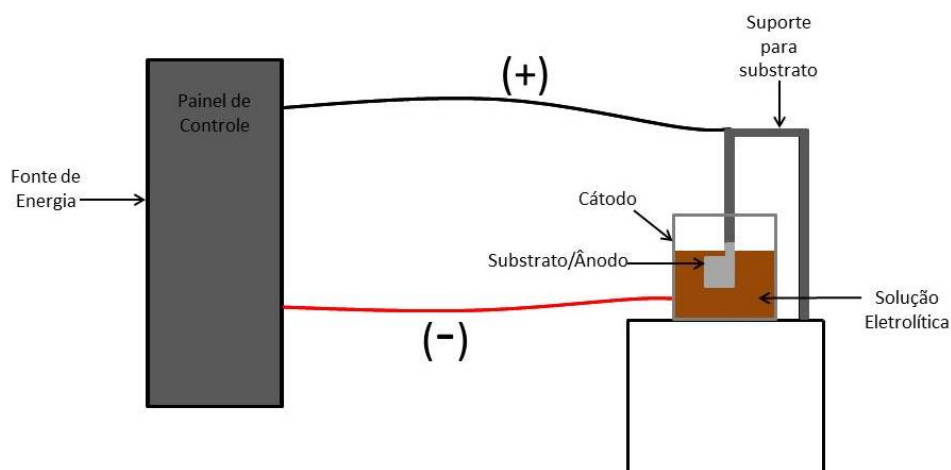
A produção dos revestimentos, foi realizada pelo processo de oxidação eletrolítica assistido por plasma (PEO), no Laboratório de Plasma Tecnológico (LaPTec) da UNESP Sorocaba. Para atingir a alta tensão aplicada, foi utilizada uma fonte de corrente alternada MAO-30 Power Supply, da empresa Plasma Technology Ltda. Na Tabela 6 são apresentadas as especificações em que o aparelho foi configurado para as deposições. O sistema eletrolítico possui os eletrodos (cátodo e ânodo), que são responsáveis pela aplicação de diferença de potencial na solução. Na Figura 5 é demonstrada uma representação esquemática do arranjo, onde é possível identificar seus respectivos componentes.

Tabela 6. Parâmetros utilizados na fonte de energia.

Parâmetros	Condições aplicadas
Voltagem	600 V
Frequência	200 Hz
Ciclo de Trabalho	20% - 60%
Tempo de Deposição	300 s, 600 s, 900 s

Fonte: O Autor, 2018.

Figura 5. Croqui com sistema eletrolítico.



Fonte: O Autor, 2018.

Na Figura 6 é possível perceber o sistema em operação, com a solução eletrolítica sendo depositada no substrato de alumínio. Nota-se que o substrato possui uma luminescência característica da presença de plasma.

Figura 6. Foto do sistema eletrolítico em operação.



Fonte: O Autor, 2018.

Neste trabalho, foram utilizadas duas formas de preparação das soluções eletrolíticas, sendo uma preparada com a lama vermelha total e a outra com a fração areia da lama vermelha. Essas soluções foram preparadas nas concentrações de 5 g/L e 10 g/L, utilizando-se água destilada e 1g de hidróxido de potássio para melhora na condutividade elétrica. Foram medidos o pH antes e depois de acrescentar o hidróxido de potássio, tanto para a lama vermelha total e sua fração areia. Os valores obtidos antes da adição do KOH foi de pH 9 (nove) para ambas as soluções (LVT e LVA) e o valor de pH 12 (doze) após acrescentar o KOH.

A utilização destas concentrações tem como fundamento a continuidade dos trabalhos do grupo de estudos da Unesp Sorocaba, utilizando como referência comparativa estudos de Sottovia (2015), Souza (2015) e Palinkas (2017).

A Tabela 7 apresenta um resumo das deposições realizadas e a nomenclatura que será utilizada para identificar cada amostra.

Tabela 7. Nomenclatura utilizada nos revestimentos.

Resíduo	Concentração	Tempo	Número de deposições	Nomenclatura
Lama Vermelha Total	5 g/L	300s	7	LVT5 (300)
		600s	7	LVT5 (600)
		900s	7	LVT5 (900)
	10 g/L	300s	7	LVT10 (300)
		600s	7	LVT10 (600)
		900s	7	LVT10 (900)
Lama Vermelha Fração Areia	5 g/L	300s	7	LVA5 (300)
		600s	7	LVA5 (600)
		900s	7	LVA5 (900)
	10 g/L	300s	7	LVA10 (300)
		600s	7	LVA10 (600)
		900s	7	LVA10 (900)

Fonte: O Autor, 2018.

4.4. Técnicas de Caracterização do substrato de alumínio e dos revestimentos em liga alumínio 1200

Os substratos utilizados no tratamento por PEO, bem como os filmes depositados foram caracterizadas quanto a sua estrutura molecular, cristalinidade, morfologia e composição química elementar, espessura, molhabilidade, rugosidade e resistência mecânica ao desgaste como descrito a seguir.

4.4.1. Determinação da Estrutura Molecular por Espectroscopia por Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para a análise das estruturas moleculares presente no substrato de alumínio 1200 puro e também nos revestimentos, foi utilizada a técnica de espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Através do equipamento Jasco FTIR-410, localizado no LaPTec da UNESP Sorocaba, foram analisados todos os revestimentos.

A análise foi feita através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho, no modo de transmitância. Foram realizadas 128 varreduras na faixa de número de onda de 4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com a resolução de 4 cm^{-1} .

4.4.2. Avaliação por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A morfologia do substrato de liga de alumínio 1200 puro e dos revestimentos que foram incorporados com a deposição por PEO, foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo também analisada a composição química elementar presente nos revestimentos realizado por espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

Para a análise do MEV foi considerado diferentes aumentos da imagem, sendo computados aumentos de 500, 950, 5.000 e 10.000 vezes. A análise do EDS foi realizada de forma qualitativa e quantitativa para conhecimento de quais elementos estão presentes e a concentração de cada elemento.

Com o objetivo de não ocorrer perda de material e piora na qualidade da imagem, os substratos com revestimentos depositados foram submetidos à metalização de ouro e paládio. Esta operação foi auxiliada pelo equipamento Denton Vacuum Desk V, do LMCMat da Unesp Sorocaba.

4.4.3. Análise dos revestimentos por técnica de difração de raios X (DRX)

A análise para verificar a estrutura cristalina do substrato de alumínio puro e dos revestimentos foi realizada através do equipamento de Difração de Raios X SHIMADZU XRD-6100, localizado na UFSCar, campus de Sorocaba. As condições de trabalho do equipamento foram: radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,54\text{ nm}$), modo Theta-2Theta, nas condições de 40 kV, 30 mA, com velocidade de $2^\circ/\text{min}$, de 10 a 80° . De forma a auxiliar na caracterização dos difratogramas, estes foram submetidos à análise do *software Crystallographica Search-Match* v. 2.1.1.1.

4.4.4. Espessura medida por Corrente Parasita

Este método é utilizado para medir a espessura de camadas não condutoras, sendo realizado de maneira não destrutiva. Foi utilizado o equipamento MINIPA® MCT-401, que possui uma sonda que é posicionada diretamente na superfície da amostra.

Foram realizadas 20 medidas para cada amostra, sendo posteriormente obtida a média aritmética e o desvio padrão dos resultados. Antes de cada medição nas amostras, o aparelho era calibrado utilizando-se um substrato de liga de alumínio ainda não depositado.

4.4.5. Medida do ângulo de contato

Para a determinação da molhabilidade (característica hidrofílica e hidrofóbica das amostras) e energia de superfície do substrato de liga de alumínio puro 1200 e das deposições, foi utilizado um goniômetro (marca Ramé Hart 100-00), pertencente ao LapTec, da Unesp Sorocaba. O equipamento é composto por uma fonte luminosa, uma câmera, um suporte ajustável (apoio da amostra) e uma micro seringa, produzindo gotas de 0,2 μL . As imagens da câmera são enviadas para o computador para serem processadas pelo software DropImage, calculando assim os ângulos de contato entre a gota e a superfície da amostra. Foram aplicadas gotas de água deionizada (líquido polar) para as medidas de ângulo de contato e gotas de diiodometano (líquido apolar) para a realização das medidas de energia de superfície.

Para cada medida foram aplicadas três gotas em três diferentes regiões da superfície da amostra, sendo cada gota medida por 10 vezes, totalizando 30 medições por placas.

Estas análises foram realizadas durante 24 semanas para avaliar o comportamento e o envelhecimento da amostra no tocante a medida de ângulo de contato para determinar a característica quanto a molhabilidade das amostras.

4.4.6. Perfilometria

O Perfilômetro é um equipamento que permite através de uma agulha com pressão controlada aplicar um rastro na amostra, tendo como objetivo a verificação da rugosidade da superfície. Dessa maneira, é gerado um gráfico de altura em função do deslocamento.

O Perfilômetro Veeco DekTak do LaPTec, da UNESP Sorocaba foi utilizado para medir a rugosidade do substrato de liga de alumínio 1200 e dos revestimentos depositados pelo PEO. Cada amostra foi medida 10 vezes, em diferentes regiões da superfície, obtendo-se uma média das leituras. Com estas medições foram calculados as rugosidades a partir da média aritmética dos desvios de medição em relação a linha de

base de cada substrato (R_a = média aritmética dos desvios de medição em relação a uma linha base encontrados pelo Perfilômetro).

Na Tabela 8 são apresentados os parâmetros do Perfilômetro utilizados para a realização das medidas.

Tabela 8. Parâmetros utilizados para o Perfilômetro.

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

Fonte: O Autor, 2018.

4.4.7. Desgaste Mecânico – Pino Sobre Disco

Para analisar a resistência mecânica dos revestimentos obtidos em liga de alumínio e também do substrato de alumínio sem revestimento, foi realizado o ensaio de caracterização do desgaste do pino sobre disco. O equipamento desta análise pertence ao LaPTec, localizado na Unesp Sorocaba. Este equipamento é composto por um plano circular acoplado em um motor, com ajuste de rotação, um suporte para o pino e carga para promover a pressão deste pino.

Os parâmetros utilizados estão contidos na Tabela 9. Foram realizados três testes para cada série, onde foi obtida a média e desvio padrão destes valores. Estes testes consistem na medida da massa das amostras (substratos) e pinos antes e depois da aplicação destes ensaios. Estas medidas foram realizadas por uma balança Quimis® de precisão 0,1 mg.

Tabela 9. Parâmetros do ensaio do Pino sobre Disco.

Velocidade (m/s)	0,063
Distância Percorrida (m)	56,8
Diâmetro do traço (mm)	18
Tempo de Ensaio (minutos)	15
Diâmetro do Pino (mm)	4
Pressão sobre o substrato	0,11
Temperatura (°C)	23

Fonte: O Autor, 2018.

4.4.8. Análise de variância (ANOVA)

Para as análises dos resultados obtidos para a rugosidade e espessura foi utilizada a análise estatística ANOVA (Análise de Variância). Este estudo foi desenvolvido pelo biólogo Ronald Fisher, para determinar se as médias populacionais de vários grupos são iguais. No caso deste estudo foi realizado para analisar as diferenças entre as médias das análises das caracterizações de rugosidade e espessura. Teoricamente é semelhante a vários testes de duas amostras, sendo mais conservador, apresenta menos erros, sendo assim mais adequado para o entendimento de problemas práticos (ANSCOMBE, 1948). Neste trabalho a análise de variância foi realizada pelo *software* EXCEL, com nível de significância de 5%.

Os dados para realização dos cálculos para ANOVA foram os dados de: soma dos quadrados (SS), graus de liberdade (DF) e quadrados médios (MS), que foram utilizados para o cálculo do F estatístico, sendo comparado com valor tabelado, o F crítico para assim determinar a significância do resultado.

5. Resultados e Discussões

5.1. Caracterizações do resíduo da Lama Vermelha Total e Lama Vermelha Fração Areia

A partir da análise granulométrica foi possível avaliar que 96% da massa do resíduo lama vermelha aqui utilizada apresenta granulometria correspondente a fração areia. O pH da lama vermelha total e de sua fração areia apresenta valor correspondente a 9.

5.1.1. Determinação de Massa Específica

A massa específica da lama vermelha total e lama vermelha fração areia foram determinadas através da Equação A, onde se teve como resultados os seguintes valores, observados na Tabela 10.

Tabela 10. Valores de massa específica para Lama vermelha total e Lama vermelha fração areia.

Massa específica (g/cm ³)	Lama Vermelha Total	Lama Vermelha Fração Areia
	2,83±0,17	4,02±0,21

Fonte: O Autor, 2018.

A massa específica da lama vermelha fração areia é maior que a lama vermelha total. Isso mostra que na fração areia, além de se encontrarem partículas de maior dimensão estas também devem apresentar uma maior massa.

Portanto faz sentido na massa específica a fração areia ser mais densa que a lama vermelha total, devido a presença de partículas maiores.

5.1.2. Fluorescências de Raios-X (FRX)

Foi realizada a análise de fluorescência de Raios-X (FRX) para a identificação da composição química das amostras para se obter resultados quantitativos. Na Tabela 11 são apresentados esses resultados para a amostra de lama vermelha total e de sua fração areia.

Tabela 11. Concentrações de óxidos nas frações da lama vermelha.

Elementos	Lama Vermelha Total (Wt%)	Lama Vermelha Fração Areia (Wt%)	Diferença de Concentração (Wt%)
Fe₂O₃	30,87	30,91	0,04
Al₂O₃	30,53	30,05	-0,48
SiO₂	19,82	20,06	0,24
Na₂O	8,31	8,67	0,36
CaO	4,74	4,85	0,11
TiO₂	2,99	2,85	-0,14
K₂O	0,19	0,21	0,02
MgO	0,98	1,01	0,03
P₂O₅	0,87	0,78	-0,09
SO₃	0,29	0,33	0,04
Cl	0,10	0,12	0,02
Cr₂O₃	0,05	0,05	0
Mn₂O₃	0,14	0,16	0,02
ZnO	90,56 mg/kg	92,14 mg/kg	1,58
SrO	385,02 mg/kg	377,95 mg/kg	-7,07

Fonte: O Autor, 2018

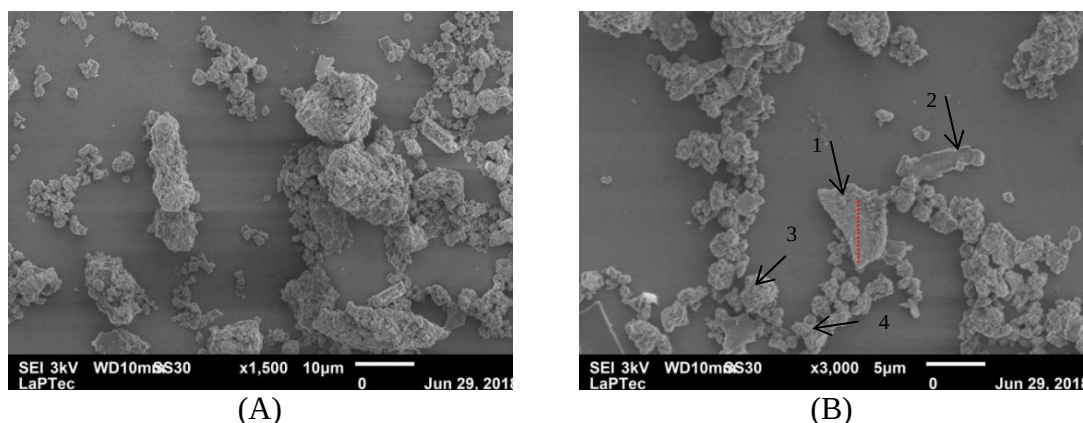
Pelos resultados da Tabela 11, nota-se que mais de 97% da lama vermelha total é composta por óxidos de Fe, Al, Si, Na, Ca e Ti, resultado coerente com os apresentados por Liu (2014) e exposto na Tabela 1 deste trabalho. Observa-se também, que os resultados da amostra fração areia, para os elementos predominantes na composição da lama, a separação granulométrica leva a uma pequena redução dos óxidos de Al e Ti, e pequeno aumento dos óxidos de Si, Fe, Mg, Na e Ca. Nota-se, que através do peneiramento é possível um leve enriquecimento desses óxidos.

Pela análise de composição da fração areia em relação a lama vermelha total, que corresponde a 96% do total, a separação realizada pelo peneiramento é favorável quando se quer separar de maneira simples elementos como silício, ferro e magnésio por exemplo.

5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

As Figuras 7A e 7B mostram as micrografias obtidas por MEV das amostras de lama vermelha total. É possível observar que a amostra é composta de partículas de diferentes tamanhos (dimensões inferior a $1\mu\text{m}$ a de até superiores a $10\mu\text{m}$). É possível perceber algumas partículas menores aglomeradas em torno de partículas maiores (Figura 7A) e partículas maiores isoladas, como observado na Figura 7B.

Figura 7. Micrografia de pó da lama vermelha total 1500X(A) e 3000X(B).

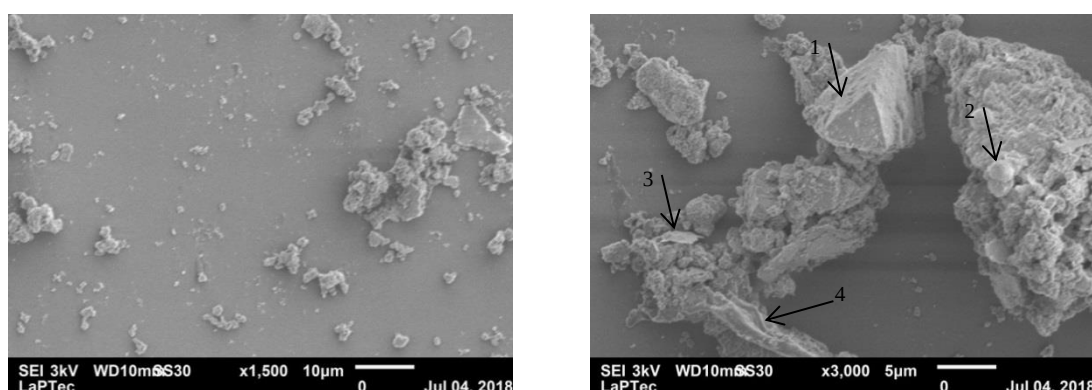


Fonte: O Autor, 2018.

Através da análise por EDS pode-se analisar a composição química elementar das partículas identificadas pelos números 1, 2, 3 e 4. A partícula 1, tem ferro em sua composição química. Já as partículas 2 e 4 apresentam em sua composição silício e alumínio. A partícula 3 apresenta uma mistura de elementos como alumínio, silício e ferro.

As Figuras 8A e 8B, apresentam micrografias da amostra de lama vermelha fração areia. Predomina nas imagens partículas com maiores dimensões, uma vez que a seleção através da granulometria proporciona essa condição.

Figura 8. Micrografias do pó da fração areia da lama vermelha 1500X(A) e 3000X(B).



(A)

(B)

Fonte: O Autor, 2018.

As partículas identificadas pelos números de 1 a 4 foram analisadas por EDS, para avaliação de suas composições. Foi possível verificar que a partícula 1, tem em sua composição a presença de ferro como elemento de maior concentração, e alumínio como segundo elemento mais presente. Conforme descrito para a lama vermelha fração areia são partículas maiores (5 µm a 10 µm). A partícula 2 apresenta maiores concentrações de cálcio e seguido de alumínio. Já para a partícula identificada com o número 3 observa-se a presença majoritária de silício, e a de número 4 apresenta variedade, prevalecendo os elementos silício, alumínio e cálcio.

A análise por EDS foi realizada para diversas partículas e os resultados dessas análises—são apresentados de forma resumida na Tabela 12, apresentando qualitativamente os elementos encontrados.

Tabela 12. Elementos encontrados no ensaio de EDS.

Amostra	Composição Química elementar
Lama Vermelha Total	O, Si, Al, Fe, Ca, Na Ti e C
Lama Vermelha Fração areia	O, Si, Al, Fe, Ca, Na Ti, C e K

Fonte: O Autor, 2018.

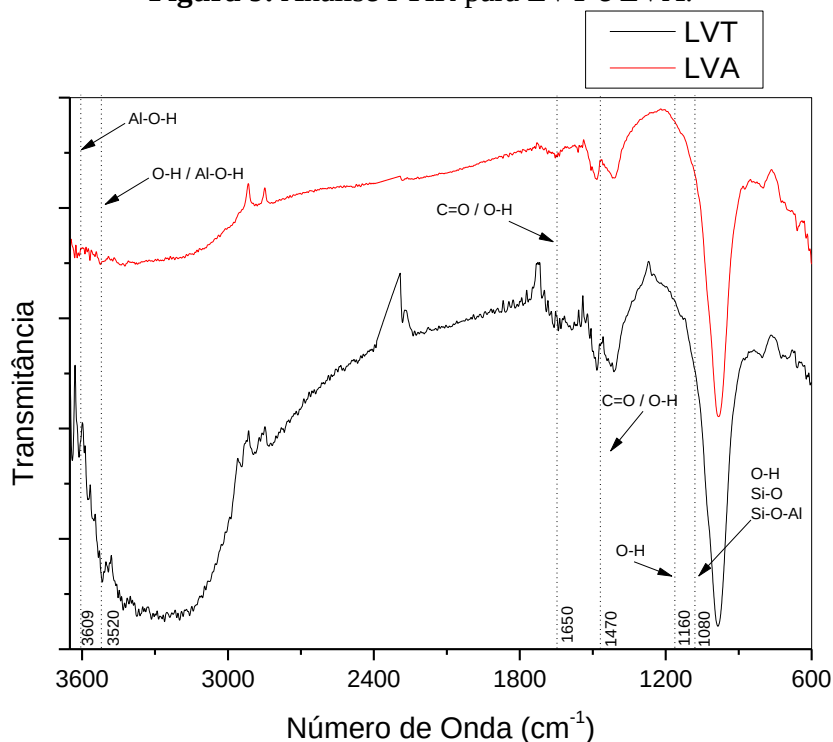
Nas duas amostras há a presença de oxigênio devido aos óxidos presentes na lama vermelha, a presença de carbono pode ser devido ao material orgânico remanescente na amostra (AKINCI e ARTIR, 2008; GEYKÇI et al., 2012; SAHU, PATEL e RAY 2010a apud SOTTOVIA, 2015). Nas duas amostras observam-se os elementos sódio, silício, alumínio, ferro, cálcio, e titânio. Todos estes elementos são reportados na literatura (LIU et al., 2014) como correspondentes a composição da Lama vermelha e que foram também observados na análise feita por FRX.

Na fração areia, foi observado também o potássio que pode estar relacionado ao tamanho da partícula que ficou retida na peneira (75 μm) no momento da separação.

5.1.4. Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A lama vermelha total e fração areia foram analisadas quanto a sua estrutura molecular, por espectroscopia de infravermelho. O espectro obtido é verificado na Figura 9.

Figura 9. Análise FTIR para LVT e LVA.



Fonte: O Autor, 2018.

Diante do observado no espectro da Figura 9, as bandas de ligações do grupo O-H em 3520cm^{-1} podem ser associados à umidade atmosférica, as de 1130 cm^{-1} e 1080 cm^{-1} são provavelmente relacionadas à bohemita (KLOPROGGE, RUAN e FROST, 2002). As ligações de Al-OH em 3609 cm^{-1} podem estar relacionados a hidróxidos de alumínio na forma de gibisita (UNICAMP, 2018), as ligações de Si-O em 1080 cm^{-1} pode-se relacionar ao óxido de silício na forma de quartzo e as ligações de Fe-O podem ser atribuídas ao óxido de ferro hematita (ANDRADE et al., 2009).

5.2. Caracterizações do Substrato de Alumínio

5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A Figura 10 demonstra uma micrografia da superfície do substrato de alumínio (liga 1200) a ser tratado por PEO com aumento de 5000 vezes. Na Tabela 13 é apresentada uma análise semi-quantitativa realizada pelo EDS, onde é possível verificar a predominância do elemento alumínio, seguido do elemento silício (segundo elemento de maior composição na liga 1200, de acordo com a ABNT).

Figura 10. Micrografia do substrato alumínio 1200 polido.

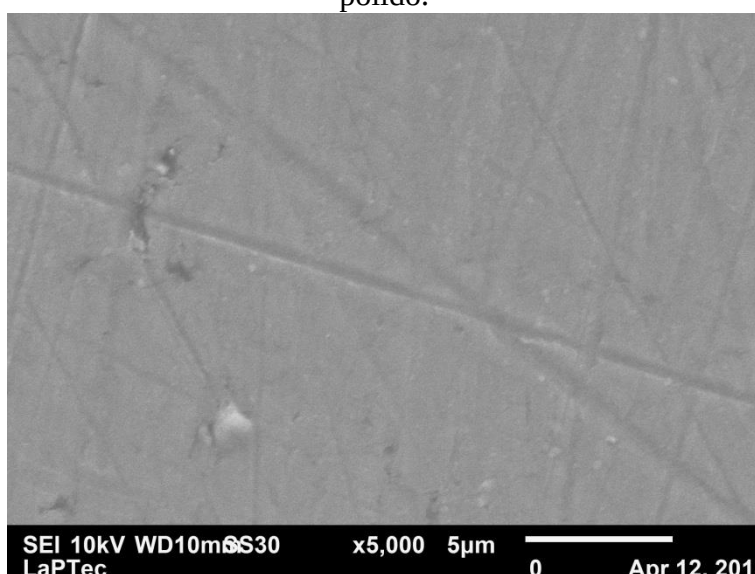


Tabela 13. Análise por EDS.

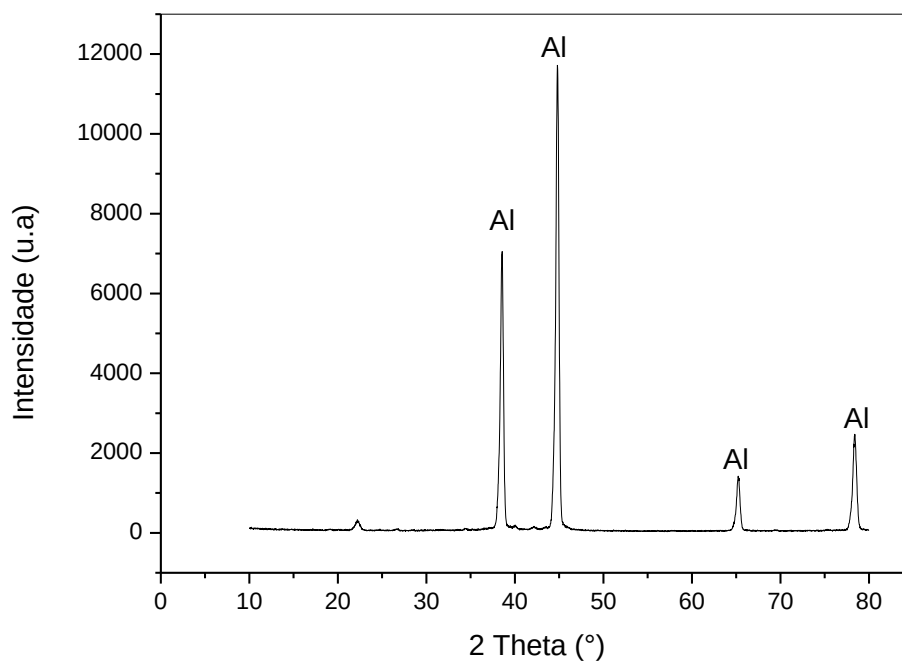
Elemento	% massa
C	6,31
O	5,30
Al	87,49
Si	0,90

Fonte: O Autor, 2018.

5.2.2. Difração de Raios X (DRX) para o substrato de alumínio puro

O substrato de alumínio puro foi submetido à análise para determinar sua cristalografia, através do método de difração de raios X. A Figura 11 mostra apenas a presença do alumínio metálico nos ângulos aproximados de 38°, 44°, 66° e 79°.

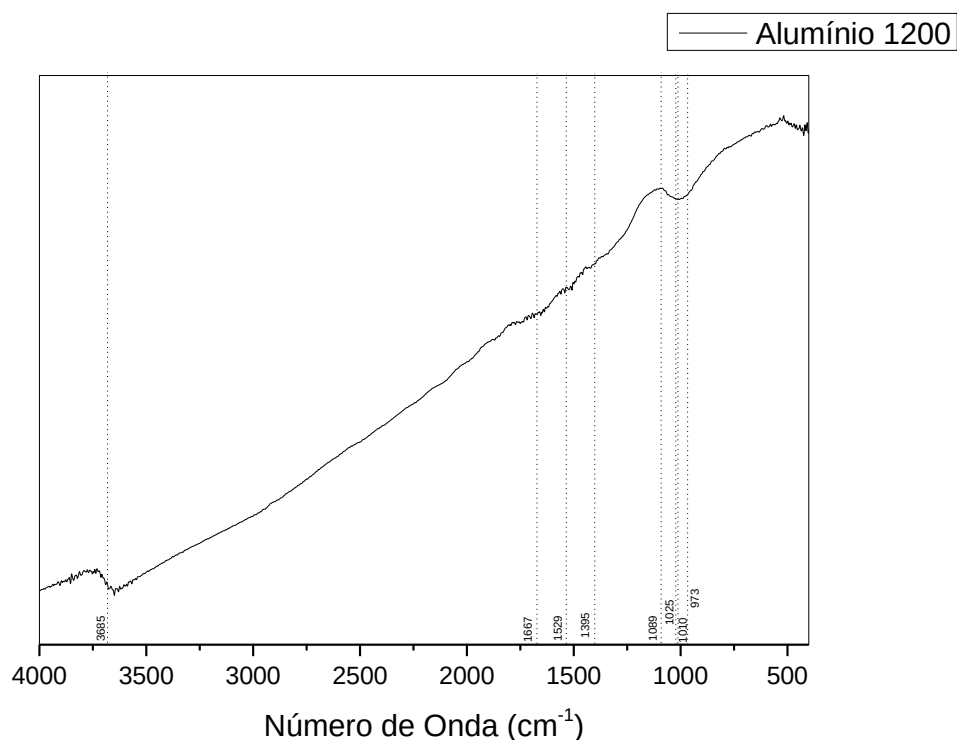
Figura 11. Difratoograma do substrato de alumínio puro polido



Fonte: O Autor, 2018.

5.2.3. Espectroscopia por Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Através das bandas de vibração características da região do infravermelho, as ligações químicas presentes na liga de alumínio foram verificadas através da presença dos grupos Al=O nas bandas 1025 cm^{-1} e 1010 cm^{-1} , como observado na Figura 12. (NIELSEN e RANGEL, 2011 apud PALINKAS, 2017).

Figura 12. Análise de FTIR.

Fonte: O Autor, 2018.

5.2.4. Rugosidade

A rugosidade da amostra do substrato do alumínio, sem deposição por PEO e polido, apresenta um valor:

$$Ra = (0,136 \pm 0,069) \mu m.$$

Devido ao pré-tratamento de polimento e limpeza em que o substrato foi submetido, o baixo valor verificado faz sentido.

5.2.5. Molhabilidade

Através da leitura do ângulo de contato entre a superfície do substrato (liga de alumínio 1200) com a gota de água, é verificado o ensaio de molhabilidade. O ângulo de contato médio apresentado foi de $(84,06 \pm 0,14^\circ)$, indicando que a superfície possui características hidrofílicas devido ao ângulo ser menor que 90° (MYERS, 1990).

Nardelli, Benedetti e Figivara (2016) cita que a liga de alumínio 1200 apresentou ângulo de contato de $87,2^\circ$. Em relação ao já encontrado em outras ligas de alumínio como a liga 5052, segundo Palinkas (2017), foi encontrado o valor de $(68,7^\circ \pm 3,2^\circ)$, Souza et al., (2015), encontrou $(70,0^\circ \pm 0,1^\circ)$. Percebe-se que a liga de alumínio 5052

possui características diferentes da liga 1200, onde apenas com a superfície polida atingiu um valor de características hidrofóbicas.

Segundo Luz et al., 2008 a redução da rugosidade pode afetar o comportamento da molhabilidade, influenciando diretamente no aumento do ângulo de contato contribuindo para a preservação do material. A molhabilidade pode favorecer o desgaste por oxidação diminuindo sua vida útil, que é um importante item a ser observado no tocante à indústria aeronáutica e naval (LUZ et al., 2008).

5.3. Processamentos a Plasma e Caracterização dos Revestimentos assistidos por PEO

5.3.1. Processamento de Oxidação Eletrolítica Assistida por Plasma (PEO)

A densidade de corrente foi verificada durante todas as deposições sendo marcados os valores a cada 1 minuto. Segundo Yerokhin et al., (1999), para ocorrer a deposição durante o processo de PEO, o valor da densidade de corrente deve estar na faixa de 0,01 a 0,3 A/cm². A Tabela 14 apresenta os valores de densidade de corrente média, observados durante o tratamento por PEO dos substratos de alumínio quando se utilizou lama vermelha total e fração areia da lama vermelha na solução eletrolítica. Observa-se que a densidade de corrente média encontrada está entre os valores de 0,15 a 0,18 A/cm², garantindo que o procedimento encontra-se na faixa adequado para se obter o PEO.

Tabela 14. Valores de densidade de corrente média no PEO.

Substratos	Densidade de Corrente (A/cm²)	Séries	Densidade de Corrente (A/cm²)
LVT5(300)	0,18	LVA5(300)	0,17
LVT5(600)	0,16	LVA5(600)	0,17
LVT5(900)	0,15	LVA5(900)	0,17
LVT10(300)	0,15	LVA10(300)	0,15
LVT10(600)	0,15	LVA10(600)	0,15
LVT10(900)	0,17	LVA10(900)	0,15

Fonte: O Autor, 2018.

As temperaturas encontradas durante as deposições apresentaram o máximo de (87,3 ± 0,8)°C, que foram medidas por termômetro digital de infravermelho, como pode ser observado na Figura 13.

Figura 13. Verificação de temperatura no sistema eletrolítico em operação.



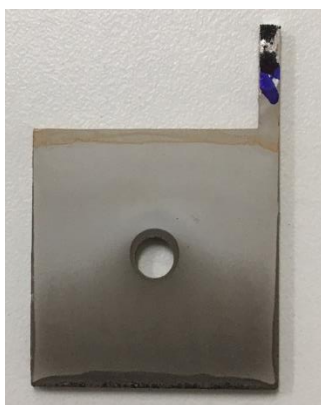
Fonte: O Autor, 2018.

A seguir, através da Figura 14 são demonstradas as placas de alumínio com diferentes características, sendo a Figura 14A, a placa de alumínio de forma pura sem revestimento após o polimento, a Figura 14B com revestimento com lama vermelha total e a Figura 14C, com revestimento com lama vermelha fração areia.

Figura 14. Placas de Alumínio Pura e Depositadas com LVT e LVA



(A)



(B)



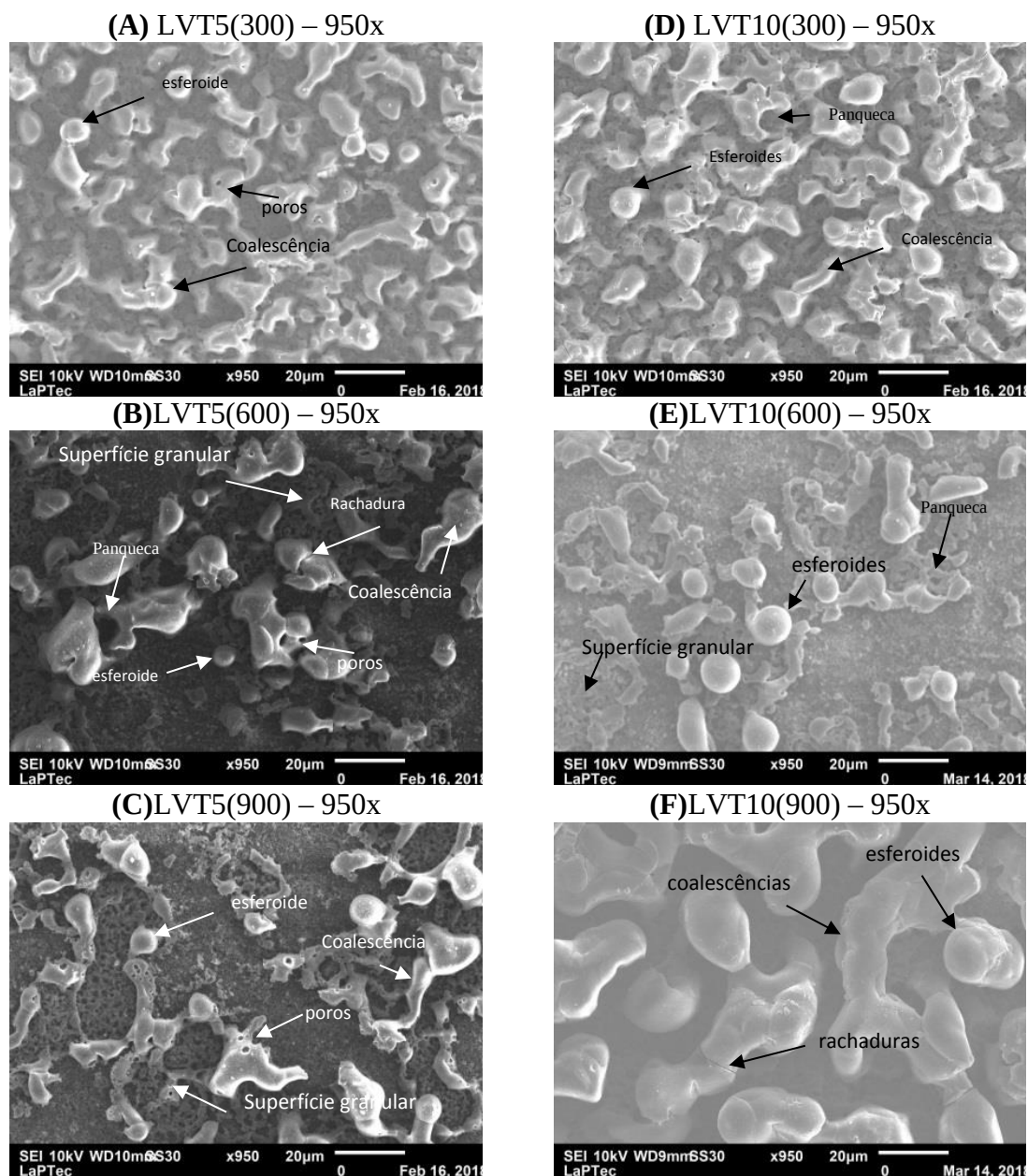
(C)

Fonte: O Autor, 2018.

5.3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A Figura 15 apresenta resultados morfológicos dos revestimentos obtidos utilizando-se Lama Vermelha Total na solução eletrolítica.

Figura 15. Micrografias dos revestimentos da Lama Vermelha Total.



Fonte: O Autor, 2018.

Pode-se observar pelas micrografias (950x) apresentadas na Figura 15 que a morfologia dos revestimentos não parece se alterar muito para o mesmo tempo de deposição, porém se altera quando se diferem pela concentração. Observa-se apenas que nas deposições de maior tempo (900s), que os tamanhos das estruturas para a deposição de menor concentração são menores do que as de maior concentração. Para as deposições com maior tempo, começa a se observar algumas rachaduras, fato este descrito na literatura (LIU et al., 2014; YEROKHIN et al., 1999) como um defeito ocorrido pelo estresse térmico referente ao rápido resfriamento do metal. Também são observadas modificações nas superfícies, onde no revestimento LVT10(900) não é

granular como nos outros revestimentos. Uma hipótese deste fenômeno poderia ser o desprendimento de estruturas presente no revestimento, diminuindo assim a superfície granular.

As estruturas que se observam na deposição de lama vermelha total estão descritas de forma resumida na Tabela 15.

Tabela 15. Estruturas encontradas nos revestimentos por análise das micrografias do MEV para a deposição com lama vermelha total.

Revestimento	Estruturas verificadas LVT
LVT5(300)	Esferoides, coalescências e poros.
LVT5(600)	Esferoides, panqueca, superfície granular, coalescências, poros e rachaduras
LVT5(900)	Esferoides, coalescências, superfície granular e poros.
LVT10(300)	Esferoides, coalescência e panqueca
LVT10(600)	Esferoides, panqueca e Superfície granular
LVT10(900)	Rachaduras, coalescências, esferóides

Fonte: O Autor, 2018.

Na Tabela 16 é demonstrada a composição elementar verificada por EDS realizada em alguns pontos da superfície, onde foi realizada a média aritmética para determinação da composição de cada revestimento.

Tabela 16. Composição elementar na análise por EDS para a deposição com lama vermelha total.

Elementos	LVT5 (300)	LVT5 (600)	LVT5 (900)	LVT10 (300)	LVT10 (600)	LVT10 (900)
O	40,80%	47,71%	32,71%	44,21%	46,43%	44,49%
Na	-	-	-	-	0,51%	0,13%
Al	51,56%	35,31%	50,12%	34,50%	39,65%	43,37%
Si	0,20%	-	0,17%	-	0,56%	0,08%
Ca	-	-	-	-	0,06%	0,06%
Ti	-	-	-	-	0,08%	0,12%
Fe	0,88%	0,32%	-	-	0,50%	0,47%
C	6,42%	16,66%	17,02%	21,28%	12,09%	11,10%
K	0,53%	-	-	-	0,12%	-

Fonte: O Autor, 2018.

Pelos resultados da Tabela 16 é observado que o alumínio e o oxigênio são os elementos predominantes, com as maiores porcentagens das deposições, processo que pode ser explicado pela oxidação da superfície do substrato atribuída ao PEO (SOTTOVIA, 2015).

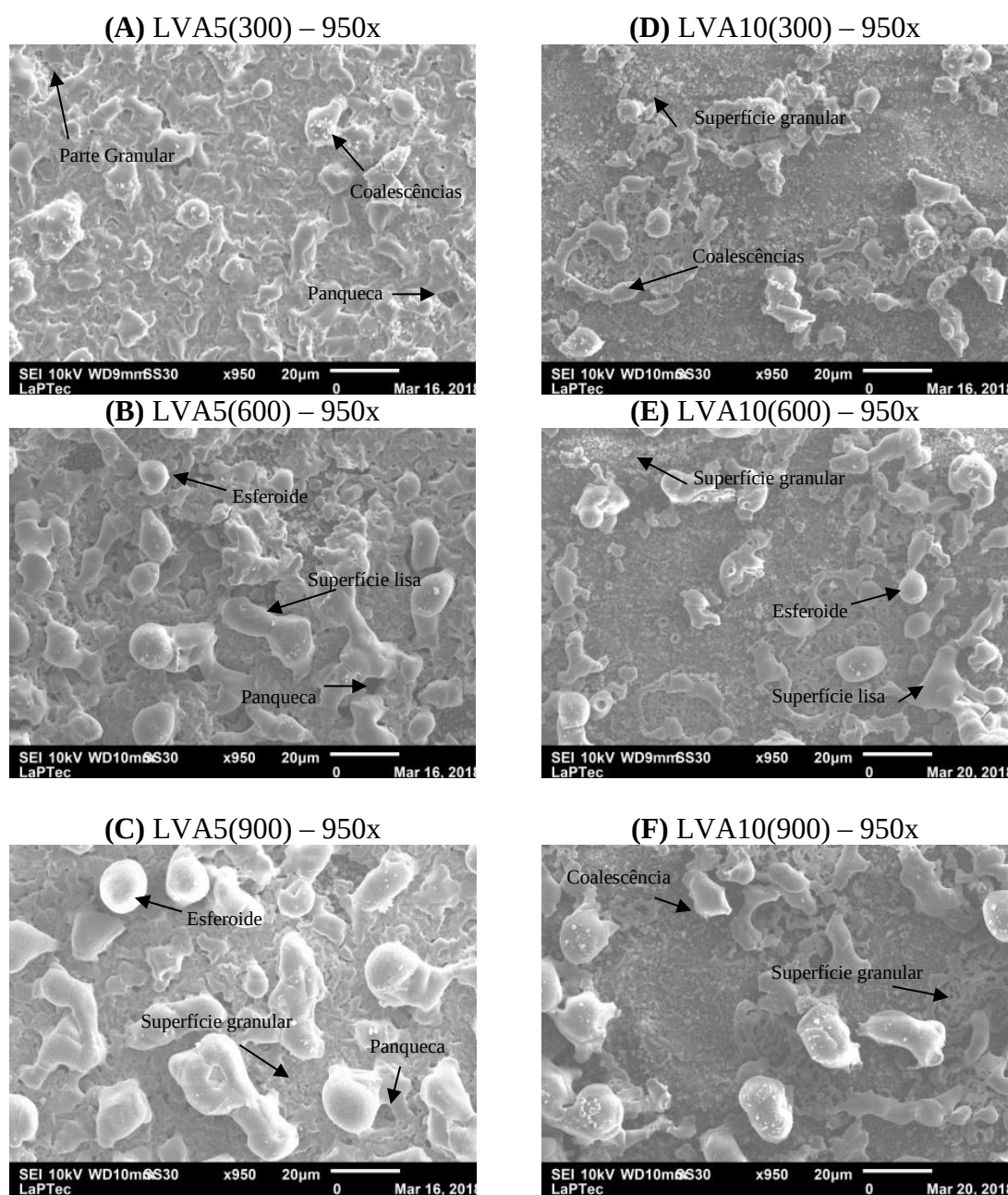
Já os elementos como Na, Ca e K, que não são constituintes da liga metálica e estão presentes somente na solução eletrolítica, aparecem em menores quantidades nos revestimentos. Este fato confirma que há deposição dos elementos da solução eletrolítica no revestimento. Os elementos cálcio, titânio e sódio não foram encontrados nas deposições em que se utilizou soluções eletrolíticas de baixa concentração (5 g/L), apenas nas maiores concentrações (10 g/L) indicando que o titânio também deve ser proveniente da solução eletrolítica e sendo um dos compostos da lama vermelha. Esses elementos parecem serem incorporados ao revestimento quando a solução eletrolítica possui uma maior concentração do resíduo e com maior tempo de deposição (600 e 900 segundos).

As micrografias das deposições obtidas com a solução eletrolítica composta por Lama Vermelha Fração Areia, são representadas na Figura 16. Pode-se observar pelas micrografias (950x) apresentadas que a morfologia dos revestimentos se altera quando as concentrações das soluções são modificadas. Quando se utiliza maior concentração, as estruturas dos revestimentos ficam mais espaçadas.

Outro fato que pode ser observado seria que nos maiores tempos, em ambas as concentrações as estruturas de esferoides e coalescências aparentam serem maiores do que nos revestimentos de menores tempos de deposição.

É observado também que nos revestimentos de maiores concentrações há a presença de mais superfícies lisas do que nos revestimentos de menores concentrações. Nos revestimentos de menores tempos de deposição são apresentadas estruturas menores, com aparência de possuírem mais irregularidades.

Figura 16. Micrografias dos revestimentos de Lama Vermelha Fração Areia.



Fonte: O Autor, 2018.

As estruturas que se observam na deposição de lama vermelha fração areia estão descritas na Tabela 17, são praticamente as mesmas estruturas observadas para as deposições obtidas com a lama total. Vale destacar, que essas mesmas morfologias das superfícies são obtidas na literatura quando se utilizam na solução eletrolítica, materiais mais puros de silício.

Tabela 17. Estruturas encontradas nos revestimentos por análise das micrografias do MEV para a deposição com fração areia da lama vermelha.

Revestimento	Estruturas verificadas
LVA5(300)	Parte Granular, panqueca e coalescência
LVA5(600)	Esferoides, Panqueca e Superfícies lisas
LVA5(900)	Esferoides, panqueca e superfície granular
LVA10(300)	Parte Granular e coalescência
LVA10(600)	Parte Granular, superfície lisa e esferoide
LVA10(900)	Parte granular e coalescência

Fonte: O Autor, 2018.

Também foi feita uma avaliação por EDS da composição elementar dos revestimentos obtidos com Lama Vermelha Fração Areia e esses resultados são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Composição elementar realizada por EDS para a deposição com fração areia da lama vermelha.

Elementos	LVA5 (300)	LVA5 (600)	LVA5 (900)	LVA10 (300)	LVA10 (600)	LVA10 (900)
O	51,80	51,81	47,02	39,31	47,11	53,78
Na	0,13	0,14	0,01	0,03	0,10	0,11
Al	35,30	41,43	42,65	51,34	39,86	38,04
Si	0,16	0,11	0,28	0,17	0,24	0,24
Ca	0,04	0,08	0,15	0,08	0,10	0,10
Ti	0,11	0,10	0,02	-	0,05	0,08
Fe	1,08	1,06	2,21	0,46	0,42	0,65
C	11,33	5,27	7,58	8,61	12,09	6,98
K	0,06	0,01	0,10	0,03	0,05	0,03

Fonte: O Autor, 2018.

Observa-se pelos valores apresentados na Tabela 18, que os mesmos elementos químicos encontrados para os revestimentos da lama vermelha total são os elementos predominantes da deposição obtida com a lama vermelha fração areia (Al, O e C). Os elementos Na, Si, Ca, Fe e K são observados nas deposições independentemente do tempo de tratamento ou concentração da solução. Isso mostra que o aumento da concentração da solução eletrolítica, nessa condição, leva a maior deposição dos elementos presentes nessa solução. Vale destacar que nesse processo de deposição, as partículas constituintes da lama são maiores (fração areia) e que há um pequeno aumento (enriquecimento) da concentração de Si, Na, Ca e Ti nessa fração da lama vermelha utilizada.

A Tabela 19 mostra de forma resumida os elementos químicos identificados por EDS, nas deposições obtidas com a lama vermelha total e com a lama vermelha fração areia, para comparação.

Tabela 19. Elementos verificados na análise por EDS para ambas as frações de lama vermelha.

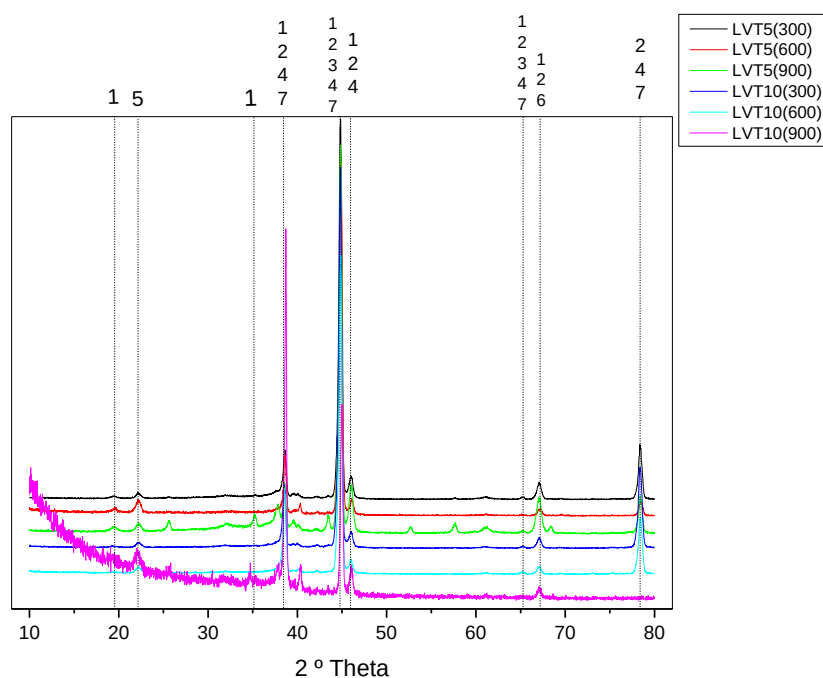
Séries	Elementos Encontrados
LVT5(300)	O, Al, Si, Fe, C, K
LVT5(600)	O, Al, Fe, C
LVT5(900)	O, Al, Si, C
LVT10(300)	O, Al, C
LVT10(600)	O, Na, Al, Si, Ca, Ti, Fe, C, K
LVT10(900)	O, Na, Al, Si, Ca, Ti, Fe, C
LVA5(300)	O, Na, Al, Si, Ca, Ti, Fe, C, K
LVA5(600)	O, Na, Al, Si, Ca, Ti, Fe, C, K
LVA5(900)	O, Na, Al, Si, Ca, Ti, Fe, C, K
LVA10(300)	O, Na, Al, Si, Ca, Fe, C, K
LVA10(600)	O, Na, Al, Si, Ca, Ti, Fe, C, K
LVA10(900)	O, Na, Al, Si, Ca, Ti, Fe, C, K

Fonte: O Autor, 2018.

É possível perceber que quando se utiliza na solução eletrolítica da lama vermelha total com baixa concentração (5 g/L) menos elementos são incorporados, provavelmente devido a baixa concentração dos mesmos na solução. Já para as condições em que se utiliza na solução eletrolítica a fração areia, independente de tempo e da concentração mais elementos são incorporados, indicando que a uniformidade do tamanho das partículas na solução deve contribuir na deposição Lu et. al., (2016).

5.3.1.2. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 17 apresenta os difratogramas obtidos para as deposições por PEO utilizando lama vermelha total na solução eletrolítica. Foram identificados os minerais encontrados através de números de 1 a 7, identificados na Tabela 20.

Figura 17. Difratogramas obtidos por DRX para Lama Vermelha Total

Fonte: O Autor, 2018.

Através da Tabela 20 são relacionados os picos identificados no gráfico com os números que correspondem aos minerais encontrados nos revestimentos obtidos com a lama vermelha total.

De acordo com a Tabela 20, todos os revestimentos apresentaram as fases da alumina, os elementos alumínio e o ferro. O alumínio puro apenas não foi identificado no revestimento LVT10(900).

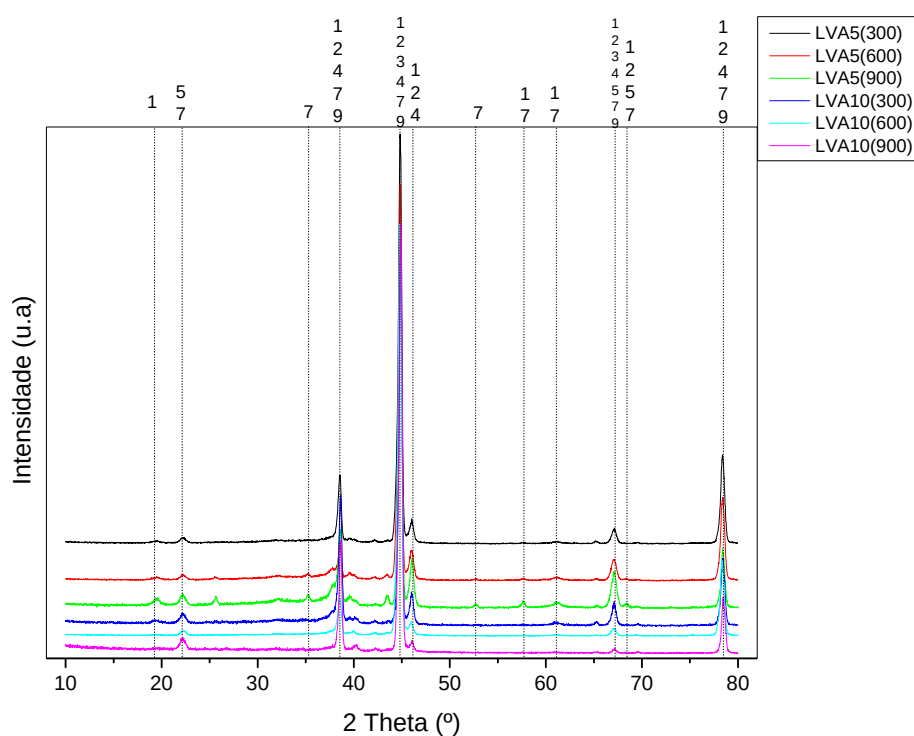
Tabela 20. Fichas e Minerais encontrados nos revestimentos obtidos por PEO com lama vermelha Total na solução eletrolítica.

Revestimento	Numeração da Ficha de identificação/Minerais	Legenda gráfico
LVT5(300)	[4-875] (Al_2O_3) Alumina Eta	1
	[10-425] (Al_2O_3) Alumina Gamma	2
	[3-1050] (Fe) Ferro	3
	[2-1109] (Al) Alumínio	4
LVT5(600)	[75-921] (Al_2O_3) Alumina Gamma	2
	[3-1050] (Fe)Ferro	3
	[29-85] (SiO_2) Dióxido de Silício	5
	[4-787] (Al) Alumínio	4
	[79-1557] (Al_2O_3) Alumina Eta	1
	[47-1770] (Al_2O_3) Alumina Delta	6
LVT5(900)	[77-396] (Al_2O_3) Alumina Eta	1
	[11-661] (Al_2O_3) Alumina Alfa	7
	[1-1176] (Al) Alumínio	4
	[3-1050] (Fe) Ferro	3
LVT10(300)	[3-1050] (Fe) Ferro	3
	[10-425] (Al_2O_3) Alumina Gamma	2
	[1-1176] (Al) Alumínio	4
LVT10(600)	[1-1176] (Al) Alumínio	4
	[75-921] (Al_2O_3) Alumina Gamma	2
	[1-1267] (Fe) Ferro	3
LVT10(900)	[3-1050] (Fe) Ferro	3
	[75-921] (Al_2O_3) Alumina Gamma	2
	[65-5414] (AlTi) Alumínio Titânio	8

Fonte: O Autor, 2018.

A Figura 18 apresenta os difratogramas dos substratos correspondentes à lama vermelha fração areia. Foram identificados os minerais encontrados através de números.

Figura 18. Difratomogramas obtidos por DRX para Lama Vermelha Fração Areia



Fonte: O Autor, 2018.

Através da Tabela 21 são relacionados os picos identificados no gráfico com os números que correspondem com os minerais encontrados nos revestimentos obtidos com a lama vermelha fração areia. Na análise foram encontrados em todos os revestimentos a presença da alumina nas suas diversas fases, como também o ferro e alumínio, este último com exceção no revestimento LVA5(600).

No revestimento LVA10(300) foi identificado o titânio em sua forma pura, podendo assim selecionar este elemento apenas com a simples separação granulométrica.

Tabela 21. Fichas e Minerais encontrados nos revestimentos obtidos por PEO com lama vermelha fração areia na solução eletrolítica

Revestimento	Numeração da Ficha de identificação/Minerais	Legenda gráfico
LVA5(300)	[3-1050] (Fe) Ferro	3
	[2-1109] (Al) Alumínio	4
	[77-396] (Al ₂ O ₃) Alumina Eta	1
LVA5(600)	[81-2266] (Al ₂ O ₃) Alumina Alfa	7
	[10-425] (Al ₂ O ₃) Alumina Gama	2
	[5-682] (Ti) Titânio	9
	[1-1252] (Fe) Ferro	3
	[4-877] (Al ₂ O ₃) Alumina Delta	6
LVA5(900)	[3-1050] (Fe) Ferro	3
	[77-396] (Al ₂ O ₃) Alumina Eta	1
	[2-1109] (Al) Alumínio	4
	[11-661] (Al ₂ O ₃) Alumina Alfa	7
	[1-1308] (Al ₂ O ₃) Alumina Gama	2
	[29-85] (SiO ₂) Dióxido de Silício	5
LVA10(300)	[77-396] (Al ₂ O ₃) Alumina Eta	1
	[1-1308] (Al ₂ O ₃) Alumina Gama	2
	[1-1252] (Fe) Ferro	3
	[3-932] (Al) Alumínio	4
	[88-2321] (Ti) Titânio	9
LVA10(600)	[77-396] (Al ₂ O ₃) Alumina Eta	1
	[1-1308] (Al ₂ O ₃) Alumina Gama	2
	[87-722] (Fe) Ferro	3
	[1-1176] (Al) Alumínio	4
LVA10(900)	[3-1050] (Fe) Ferro	3
	[1-1180] (Al) Alumínio	4
	[75-921] (Al ₂ O ₃) Alumina Gamma	2
	[29-85] (SiO ₂) Dióxido de Silício	5

Fonte: O Autor, 2018.

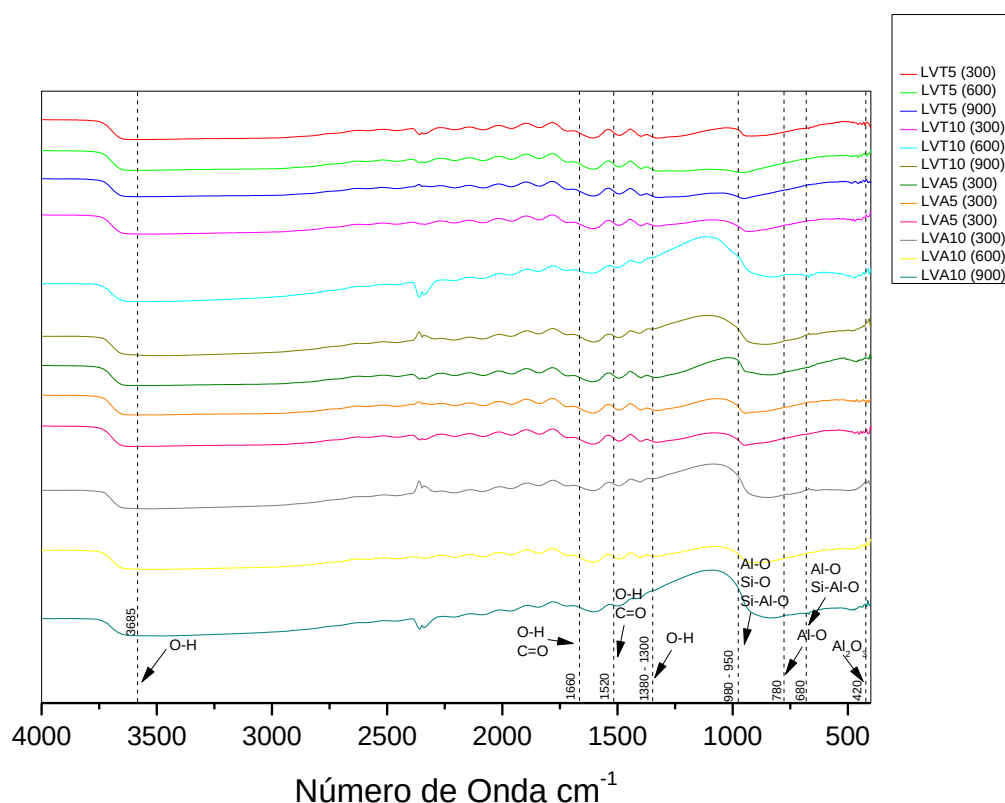
Os revestimentos cerâmicos produzidos com alumina possui grande potencial contra corrosão e resistência ao desgaste mecânico, de acordo com Dehnavi et al., (2013). A alumina possuem propriedades como dureza, estabilidade de temperaturas, isolamento elétrico, alta resistência ao desgaste e corrosão, mesmo quando se tratando em temperaturas altas.

A alumina alfa, segundo Hussein et al., (2010) é a forma mais resistente das aluminas. Para sua formação, é necessário atingir temperaturas superiores às outras fases. As temperaturas atingidas no PEO são suficientes para a formação desta estrutura. De acordo com a literatura, em soluções de silicatos obtidas por PEO aplicados em liga de alumínio, são comuns as identificações de aluminas alfa e gama (DEHNAVI *et al.*, 2013).

Relacionando o DRX com as micrografias de MEV, pode-se entender que os elementos encontrados no MEV/EDS como Na, Ti, K, Ca não se incorporaram nos revestimentos, pois não aparecem em quantidade razoável na análise de cristalinidade obtida pelo DRX. Provavelmente são os elementos que aparentam estar mais desagregados nos revestimentos.

5.3.1.3. Espectroscopia por Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos revestimentos obtidos tanto pela deposição da Lama Vermelha Total quanto da Lama Vermelha Fração Areia são apresentados na Figura 19.

Figura 19. Espectroscopia de Infravermelho por FTIR.

Fonte: O Autor, 2018.

Na Tabela 22 são apresentadas as bandas observadas nas análises dos revestimentos.

Tabela 22. Bandas verificadas na análise por FTIR.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Identificação das ligações/bandas	Referências
3685	O-H	BARATA e ANGÉLICA (2012)
1660-1520	O-H / C=O	SOTTOVIA <i>et al.</i> (2014)
1520	O-H / C=O	SOTTOVIA <i>et al.</i> (2014) e SOUZA <i>et al.</i> (2015)
1390-1380	O-H	SOTTOVIA <i>et al.</i> (2014)
950-980	Al-O / Si-O / Si-Al-O	SOTTOVIA <i>et al.</i> (2014) e HAANAPPEL (1995)
780	Al-O	SOTTOVIA <i>et al.</i> (2014)
680	Al-O / Si-Al-O	SOTTOVIA <i>et al.</i> (2014)
420	Al ₂ O ₃	SOTTOVIA <i>et al.</i> (2014)

Fonte: O Autor, 2018.

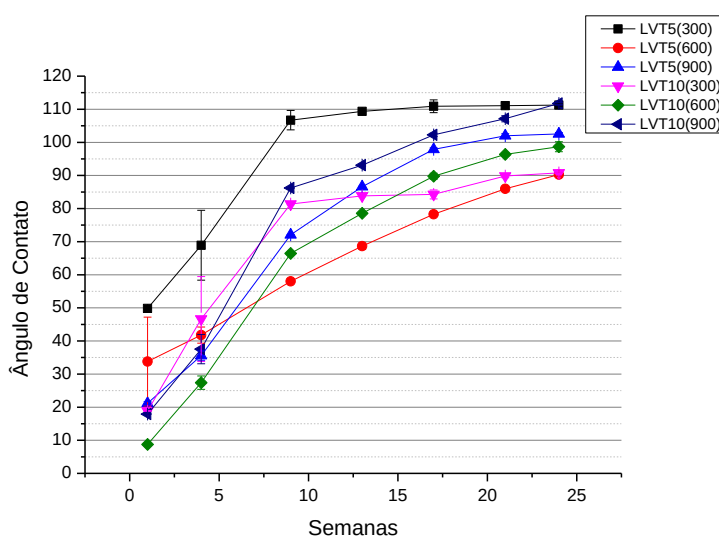
Os revestimentos em sua totalidade apresentaram todas as bandas mencionadas, inclusive no número de onda 420 cm⁻¹ que apresentou a composição molecular Al₂O₃

(SOTTOVIA et al., 2014), banda correspondente a Alumina (identificada também por DRX). As demais bandas observadas são coerentes com a composição elementar observada por EDS nos revestimentos.

5.3.1.4. Medida do Ângulo de Contato

A Figura 20 apresenta medida do ângulo de contato da água com a superfície obtida por PEO, utilizando lama vermelha total na solução eletrolítica. Através desse gráfico é possível avaliar a molhabilidade desses revestimentos com o tempo de envelhecimento da superfície. Os resultados apresentados foram obtidos acompanhando-se a medida do ângulo de contato ao longo das 24 (vinte e quatro) semanas. Os revestimentos obtidos com a lama vermelha total atingiram o ângulo de contato com a água superior a 90°, após 21 semanas. Isso permite caracterizar as superfícies obtidas como sendo hidrofóbica. Esse aumento do ângulo de contato com o tempo apresentado na Figura 20 pode ter como causa o fato do envelhecimento levar a secagem de água presente nos poros dos revestimentos. Nota-se que o revestimento LVT5(300), de menor concentração e tempo atingiu este valor primeiro que os demais. Ao se relacionar com o a imagem dessa superfície obtida por MEV (Figura 15A), nota-se que as estruturas são um pouco diferentes das demais superfícies, e pode-se relacionar como um dos fatores que influenciam na molhabilidade e consequente rugosidade da superfície (LUZ et al, 2008).

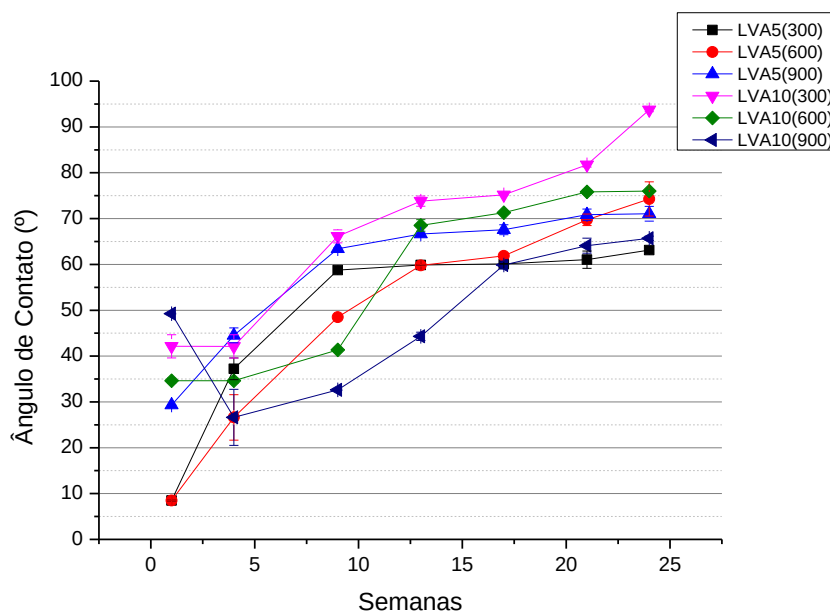
Figura 20. Gráfico de ângulos de contato da água dos revestimentos de lama vermelha total.



Fonte: O Autor, 2018.

Na Figura 21 são apresentados os valores dos ângulos de contato da água com os revestimentos obtidos com a fração areia da lama vermelha, ao longo das 24 (vinte e quatro) semanas. Nota-se que os revestimentos obtidos com a fração areia apresentam ângulo de contato inferior a 90°, caracterizando-se como superfície hidrofílica. Apenas o revestimento LVA10(300) apresentou características hidrofóbicas, com ângulo de contato superior a 90°. Ao relacionar com o MEV, constata-se que são estruturas mais espaçadas entre si favorecendo a secagem do material.

Figura 21. Gráfico de ângulo de contato da água com lama vermelha fração areia.



Fonte: O Autor, 2018.

A molhabilidade parece ser uma das propriedades bastante afetada quando se utiliza na solução eletrolítica a lama vermelha total e a lama vermelha fração areia. Isso pode ser explicado pela composição química, uma vez que o uso da fração areia na solução provoca a deposição de outros elementos como Si, Ca, Ti no revestimento. A morfologia da superfície também pode influenciar nessa propriedade uma vez que se nota que as deposições têm morfologias distintas para as superfícies obtidas com as duas condições de solução eletrolítica.

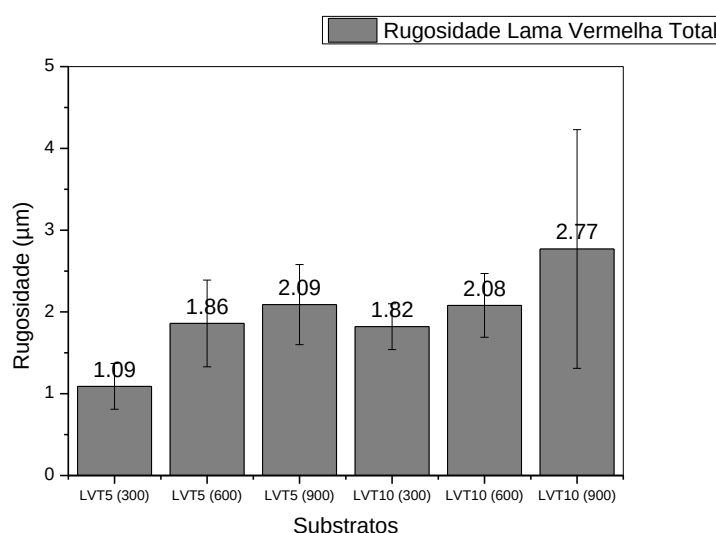
5.3.1.5. Rugosidade

A rugosidade dos substratos depositados por PEO foram medidos a partir dos valores de Ra, disponibilizados a partir da leitura do Perfilômetro. Os valores da

rugosidade para as amostras obtidas com solução eletrolítica constituída de lama vermelha total, juntamente com seus desvios padrões são apresentados na Figura 22.

É possível perceber (Figura 22) que a rugosidade aumenta de acordo com o tempo de deposição para os revestimentos depositados com a lama vermelha total. Em ambas as concentrações (5 g/L e 10 g/L) as que foram depositadas por 900 segundos, foram as que apresentaram maior rugosidade. De acordo com as micrografias apresentadas pelas imagens do MEV, é possível relacionar que as maiores rugosidades são as que apresentam características de superfícies com diferentes estruturas, como por exemplo, alternando entre poros e superfície lisa.

Figura 22. Rugosidade dos revestimentos de lama vermelha total.



Fonte: O Autor, 2018.

Para comparar os resultados de rugosidade de todos os revestimentos, estes foram analisados estatisticamente pelo método ANOVA. Os resultados dessa análise estão apresentados na Tabela 23. Uma vez que F é maior que $F_{\text{crítico}}$ e P menor que a variância de 0,05, pode-se afirmar que os valores de rugosidade das amostras são significativos, e diferentes entre si.

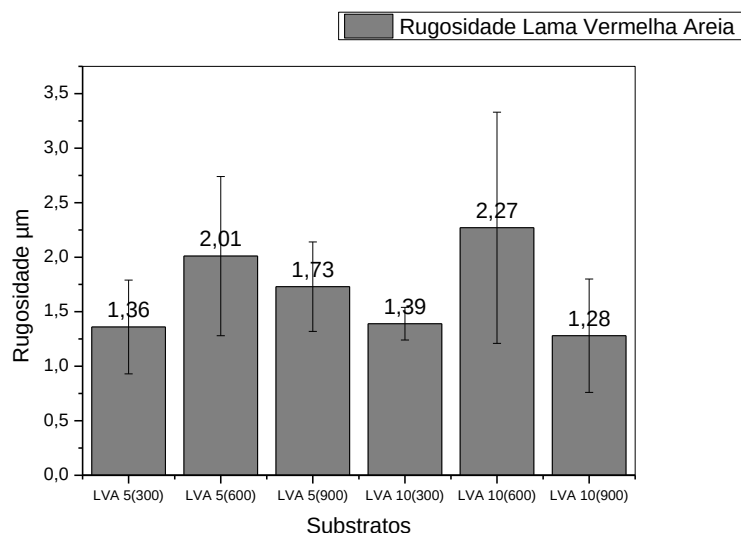
Tabela 23. Análise de Variância para os dados de Rugosidade da Lama Vermelha Total

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	$1,47.10^9$	5	$2,94.10^8$	5,98	0,0001806	2,39
Dentro dos grupos	$2,66.10^9$	54	$4,92.10^7$			
Total	$4,13.10^9$	59				

Fonte: O Autor, 2018.

A Figura 23 mostra os valores de rugosidade para as amostras obtidas por PEO, utilizando-se a fração areia da lama vermelha em solução eletrolítica.

Figura 23. Rugosidade da lama vermelha fração areia.



Fonte: O Autor, 2018.

Para as deposições obtidas com a fração areia da lama vermelha (Figura 23) o aumento do tempo de deposição de 300 s para 600 s leva a um aumento da rugosidade, porém a mesma parece se manter constante quando o tempo de deposição passa para 900 s. Porém todas as rugosidades são superiores à encontrada para a condição do substrato sem revestimento (Resultado apresentado no item 5.2.3 deste trabalho). As deposições obtidas com o tempo de 600 s são as que possuem os maiores valores de rugosidade. O aumento de tempo pode ter causado desprendimento de partículas do revestimento, tornando o substrato menos rugoso.

Pelo teste estatístico ANOVA, de análise de variância, apresentado na Tabela 24, nota-se que os valores de rugosidade para as amostras obtidas com lama vermelha fração areia as variâncias também são significativas.

Tabela 24. Análise de Variância para os dados de Rugosidade da Lama Vermelha Fração Areia

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	$8,10 \cdot 10^8$	5	$1,62 \cdot 10^8$	4,23	0,00256174	2,39
Dentro dos grupos	$2,06 \cdot 10^9$	54	$3,83 \cdot 10^7$			
Total	$2,88 \cdot 10^9$	59				

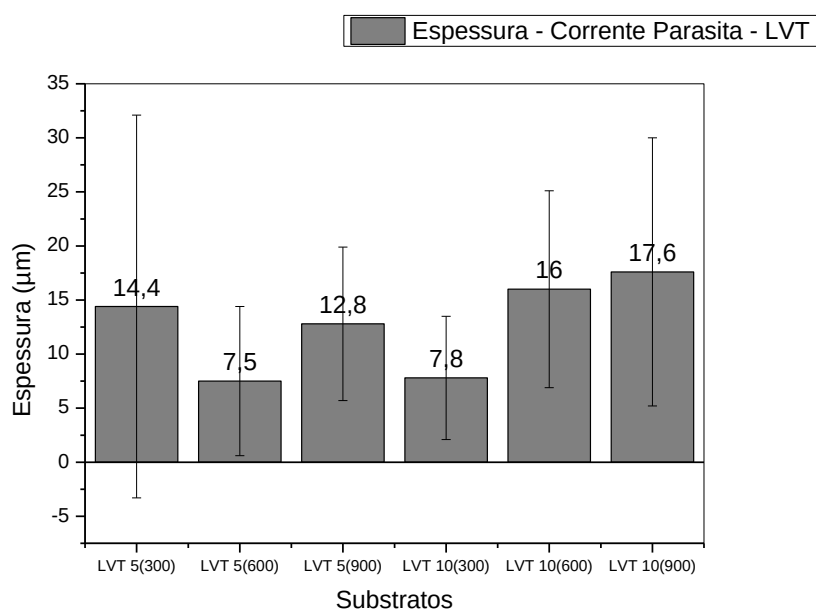
Fonte: O Autor, 2018.

5.3.1.6. Espessura por Corrente Parasita

Todos os revestimentos obtidos foram analisados quanto a sua espessura através da metodologia da corrente parasita, e foi calculada a média e desvios padrões de cada deposição.

A Figura 24 apresenta os resultados de espessura para as amostras obtidas com lama vermelha total na solução eletrolítica. Esses resultados mostram que as maiores espessuras foram obtidas para as deposições com maior concentração e maior tempo. Isso parece compatível com informações da literatura, pois segundo Yerokhin et al., (1999) a concentração influencia diretamente no aumento do revestimento.

Figura 24. Espessura por corrente parasita nos revestimentos de lama vermelha total.



Fonte: O Autor, 2018.

O teste de análise de variância dessas medidas (ANOVA) é mostrado na Tabela 25, e mostra que os valores F e Fcrítico são muito próximos.

Tabela 25. Análise de Variância para os dados de Espessura da Lama Vermelha Total

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1690,74	5	338,15	2,9776	0,0145	2,2939
Dentro dos grupos	12946,25	114	113,56			
Total	14636,99	119				

Fonte: O Autor, 2018.

Diante do observado na Tabela 25, foi refeita a análise ANOVA, desta vez por grupos, considerando-se apenas os resultados para a concentração de 5g/L e depois somente para os resultados obtidos com deposições utilizando concentração de 10g/L para analisar se os resultados são significativos ou não.

Os resultados da Tabela 26 apresentam os valores do grupo de espessura considerando-se as deposições utilizando da lama vermelha total de 5g/L na solução eletrolítica, e os resultados demonstram que não são significativos, devido ao valor de P maior que 0,05 e o valor de F ser menor que o $F_{\text{crítico}}$. Ou seja, praticamente as espessuras dessas deposições podem ser consideradas iguais estatisticamente.

Tabela 26. Análise de Variância para os dados de Espessura da Lama Vermelha Total para 5g/L

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	521,73	2	260,87	1,89	0,16	3,16
Dentro dos grupos	7845,25	57	137,64			
Total	8366,98	59				

Fonte: O Autor, 2018.

Já os resultados da análise estatística por ANOVA em relação as medidas de espessura para os revestimentos obtidos com concentração de 10g/L apresentados na Tabela 27, é evidenciado que os valores são significativos devido a valor de P ser menor que 0,05, e o valor de F ser maior que o $F_{\text{crítico}}$.

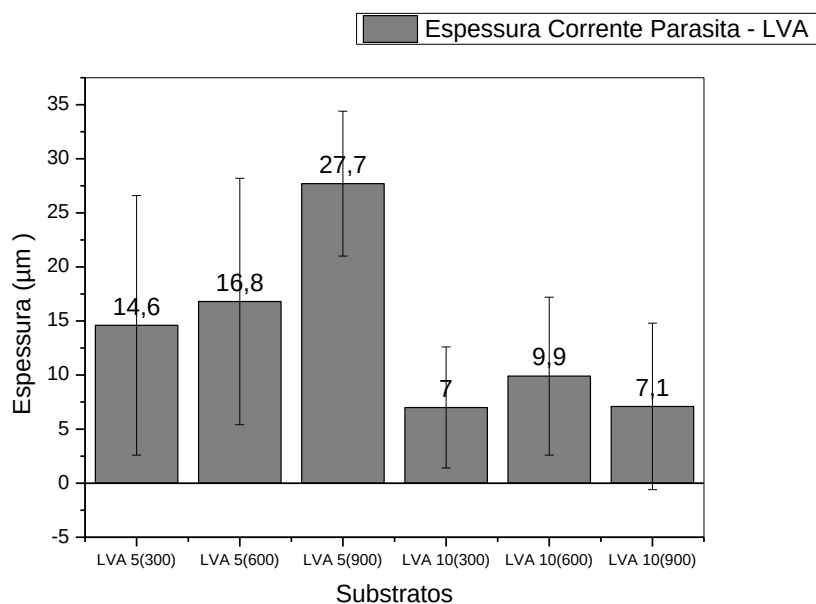
Tabela 27. Análise de Variância para os dados de Espessura da Lama Vermelha Total para 10g/L

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	988,93	2	494,47	5,52	0,0064	3,16
Dentro dos grupos	5101	57	89,49			
Total	6089,93	59				

Fonte: O Autor, 2018.

A Figura 25 apresenta os resultados de espessura dos revestimentos obtidos por PEO com a fração areia da lama vermelha. Nota-se que para a menor concentração de solução eletrolítica a espessura aumenta com o aumento do tempo, porém para a concentração de 10g/L a espessura parece permanecer constante. Para sanar essa dúvida, foi feito o teste de análise de variância ANOVA, cujos resultados estão apresentados na Tabela 28.

Figura 25. Espessura de corrente parasita nos revestimentos de lama vermelha fração areia.



Fonte: O Autor, 2018.

Tabela 28. Análise de Variância para os dados de Espessura da Lama Vermelha Fração Areia

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	6157,87	5	1231,57	15,89	$7,4 \cdot 10^{-12}$	2,29
Dentro dos grupos	8835,45	114	77,51			
Total	14993,32	119				

Fonte: O Autor, 2018.

Pela análise de variância os resultados são significativos devido ao valor de P ser menor que o valor de variância alfa (0,05), e o F ser maior que o $F_{\text{crítico}}$. Porém, para entender melhor o comportamento da espessura em relação ao tempo para a fração areia, também foi separado por grupos de concentrações de 5g/L e 10g/L.

Diante do verificado na Tabela 29 que corresponde aos valores de espessuras para os revestimentos de lama vermelha fração areia para concentrações de 5g/L, os resultados são significativos, pois o valor de P é menor que 0,05 e o F maior que o $F_{\text{crítico}}$.

Tabela 29. Análise de Variância para os dados de Espessura da Lama Vermelha Fração Areia para 5g/L

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1958,23	2	979,17	9,16	0,00035	3,16
Dentro dos grupos	6089,10	57	106,83			
Total	8047,33	59				

Fonte: O Autor, 2018.

Já em relação à análise ANOVA para os resultados de espessura para os revestimentos de lama vermelha fração areia para concentrações de 10g/L (Tabela 30), os resultados não são significativos devido ao valor de P maior que 0,05, e o valor de F ser menor que o $F_{\text{crítico}}$.

Tabela 30. Análise de Variância para os dados de Espessura da Lama Vermelha Fração Areia para 10g/L

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	104,63	2	52,32	1,09	0,34	3,16
Dentro dos grupos	2746,35	57	48,18			
Total	2850,98	59				

Fonte: O Autor, 2018.

5.3.1.7. Desgaste Mecânico – Pino Sobre Disco

Inicialmente foi analisado o desgaste do substrato de alumínio sem revestimento e polido, identificado pela Tabela 31. Observa-se perda de massa da placa de alumínio.

Tabela 31. Resultados da placa de alumínio no ensaio de pino sobre disco

Material	Massa (g)
Placa de alumínio	-0,0046 ($\pm 0,0004$)
Pino de Aço	-0,0003 ($\pm 0,0001$)

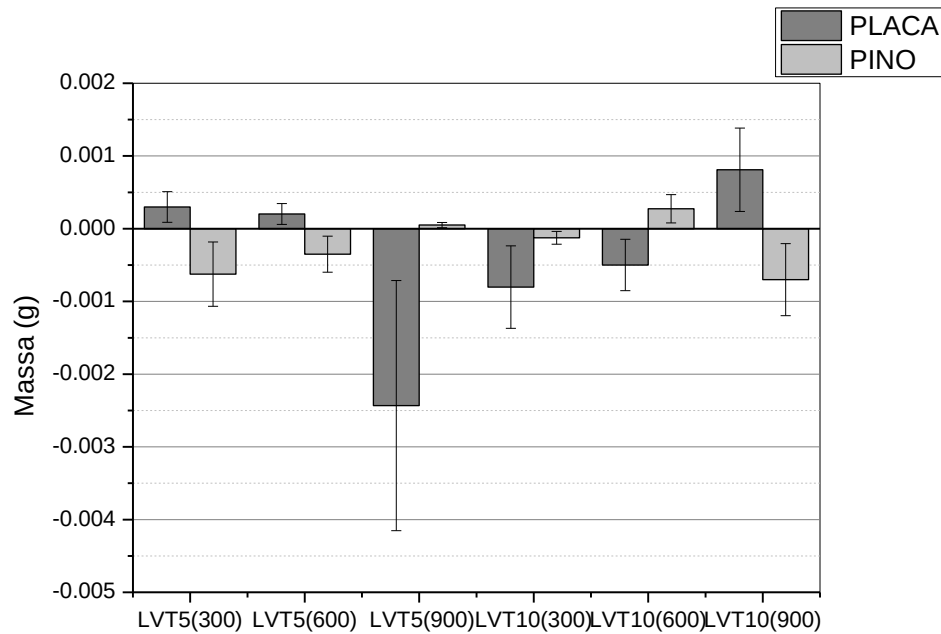
Fonte: O Autor, 2018.

Na Figura 26 é demonstrado os resultados do ensaio de pino sobre disco para os revestimentos obtidos por PEO com lama vermelha total. É possível perceber que os revestimentos LVT5(300), LVT5(600) e LVT10(900) foram os que apresentaram ganho de massa e o pino de aço sofreu perda de massa. Isso indica que os revestimentos apresentam boa resistência mecânica e não sofrem desgaste, porém devem ser abrasivos, pois retiram massa do pino, desgastando-os.

Em comparação com o ensaio realizado com o alumínio puro todos os revestimentos que perderam massa são inferiores ao valor de perda de massa do alumínio sem

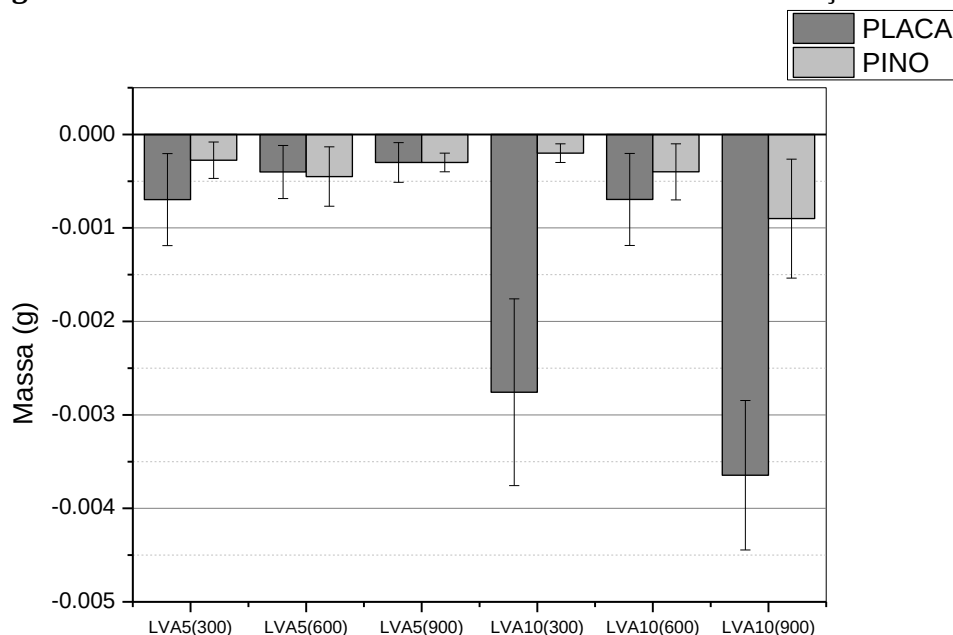
tratamento. Sendo assim, os revestimentos de lama vermelha total, apresentam características mais resistentes ao desgaste mecânico que o substrato de alumínio sem tratamento.

Figura 26. Gráfico de Ensaio Pino Sobre Disco da Lama Vermelha Total



Fonte: O Autor, 2018.

Já a Figura 27 apresenta os resultados do teste de pino sobre disco para as amostras obtidas com a fração areia da lama vermelha. Observa-se que em todos os ensaios tanto os revestimentos quanto o pino perdem massa. E também, comparando com a perda de alumínio sem tratamento, os revestimentos obtidos por PEO para os substratos com lama vermelha fração areia apresentam melhores resultados ao desgaste mecânico que o alumínio sem tratamento.

Figura 27. Gráfico Ensaio Pino sobre disco da lama vermelha fração areia

Fonte: O Autor, 2018.

Comparando os dois revestimentos obtidos por PEO, os resultados com a lama vermelha total apresentam-se superiores em comparação aos revestimentos obtidos pela lama vermelha fração areia. É possível notar, que para a fração areia de maneira que ocorre perda de massa do pino de aço, também há a perda do revestimento obtido, porém em menor proporção do que para o alumínio sem tratamento. Já em relação aos revestimentos obtidos com lama vermelha total, principalmente LVT5(300), LVT5(600) e LVT10(900) houve maior perda de massa do pino de aço do que em relação aos outros revestimentos de ambas as frações.

Estes resultados podem ser relacionados com as micrografias do MEV, onde principalmente os revestimentos obtidos com lama vermelha total LVT5(300) e LVT10(900) apresentam estruturas com menos presença de superfícies granulares, podendo estarem associados aos melhores comportamentos de desgaste mecânico. Em relação aos revestimentos obtidos com a fração areia, destaque para os LVA5(600) e LVA5(900), onde apresentaram uma perda de massa da placa de menor proporção do que os outros revestimentos.

6. Conclusões

Com os resultados desta pesquisa, é constatado que é possível a utilização da lama vermelha em ambas as frações, total e areia, para a produção de revestimentos cerâmicos, quando submetidos a oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO) e aplicadas em ligas de alumínio 1200. Dependendo das condições de deposições, como concentração e tempo, os revestimentos propiciam características físicas e químicas diferentes, podendo proporcionar diferentes aplicabilidades para essas superfícies.

Apenas com a separação granulométrica da lama vermelha através do peneiramento, é possível segregar diferentes composições químicas elementares desse resíduo. A análise por Fluorescência de Raios X (FRX) permite concluir que há um leve aumento de concentração de determinados elementos. Este método torna-se simples para o enriquecimento, por exemplo, dos elementos Silício, Ferro, Sódio, Cálcio, Magnésio, Enxofre, Cloro, Manganês e Zinco. Atrelados à separação granulométrica, os resultados de massa específica demonstraram que a fração areia é mais densa, fato provavelmente relacionado a maior granulometria das partículas, destacando-se também que cerca de 96% da massa da lama vermelha aqui estudada encontra-se nessa fração granulométrica.

Através da análise por MEV e EDS dos revestimentos, observou-se que as estruturas sofrem muitas diferenças quando submetidas a diferentes concentrações e tempos de deposições por PEO. Nos revestimentos com lama vermelha total, os revestimentos obtidos com maior concentração possuem estruturas da superfície com menos irregularidades, apresentando estruturas maiores, mais conjuntas com menos superfícies granulares. Diferentemente do que se observa nas superfícies dos revestimentos obtidos com menores concentrações, que apresentam estruturas menores e mais irregulares. Também foi observado que não existem elementos como Cálcio, Titânio e Sódio nos revestimentos de menores concentrações, pois estão em menor quantidade na solução eletrolítica. Já para os revestimentos obtidos com lama vermelha fração areia com maiores concentrações, as estruturas mostram-se mais espaçadas, com superfícies mais lisas, devido provavelmente, ao desprendimento dos materiais. Os revestimentos com maiores tempos de deposições em ambas as concentrações as estruturas de esferoides e coalescências são apresentadas com maiores dimensões.

Os resultados obtidos por EDS permite concluir que os revestimentos de lama vermelha total com menor concentração apresentam menos elementos incorporados,

devido a baixa concentração dos mesmos na solução eletrolítica. Já em relação aos revestimentos da lama vermelha fração areia há mais elementos incorporados, devido a uniformidade do tamanho das partículas.

Os resultados obtidos pela técnica de DRX permite concluir que em todos os revestimentos se formam alguma alumina, sendo essa caracterizada como um material cerâmico. E a fase alumina alfa é encontrada com maior presença nos revestimentos utilizando a fração areia da lama vermelha. Elementos como Ti e Si encontram-se também em algumas formas cristalinas nas deposições.

Após vinte e quatro semanas, se conclui que os revestimentos obtidos com lama vermelha total são revestimentos hidrofóbicos, porém os revestimentos obtidos com a fração areia da lama vermelha são hidrofílicos, podendo essa diferenciação estar vinculada a presença de elementos como Si e Ca, que são depositados da solução eletrolítica.

As análises de rugosidade para os revestimentos de lama vermelha total permite concluir que com maiores tempos de deposições em ambas as concentrações os valores são maiores, provavelmente devido a dimensão e variedade das estruturas. Já em relação às deposições de lama vermelha fração areia, quanto maiores os tempos de deposição menor é a rugosidade, fato que se pode relacionar com o desprendimento das partículas tornando-os mais regulares, diferentemente com o que acontece com o tempo de 600 segundos, que mostram maiores irregularidades devido a maior diversidade das estruturas.

Quanto ao desgaste mecânico das superfícies obtidas constata-se que os revestimentos obtidos utilizando as duas formas de lama vermelha, melhoram a resistência do substrato. Conclui-se também que os revestimentos com lama vermelha total são mais abrasivos quando obtidos utilizando-se menor concentração de resíduo na solução eletrolítica, devido provavelmente ao tipo de estrutura que se é formada na superfície desses revestimentos.

7. Referências Bibliográficas

- ABAL - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (Org.). Alumínio. 2017. Disponível em: <<http://abal.org.br/estatisticas/nacionais/perfil-da-industria/>>. Acesso em: 08 jul. 2018.
- AKINCI, A.; ARTIR, R. Characterization of trace elements and radionuclides and their riskassessment in red mud. *Materials Characterization*. v. 59, p. 417 – 421. 2008.
- ANDRADE, A. L. et al. Catalytic effect of magnetic nanoparticles over the H₂O₂ decomposition reaction. *J Nanosci Nanotechnol*. p. 3695-3699. jun. 2009.
- ANSCOMBE, F. J. The validity of comparative experiments. *Journal of the royal statistical society. series A (General)*, v. 111, n. 3, p. 181-211, 1948.
- ANTÔNIO, C. A. 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.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 6834. Alumínio e suas ligas – Classificação da composição química. 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro. 2004.
- BINNEMANS, K., PONTIKES, Y., JONES, P.T., VAN GERVEN, T., BLANPAIN, B., Recovery of rare earths from industrial waste residues: a concise review. In: *Proceedings of the 3rd International Slag Valorisation Symposium: The Transition to Sustainable Materials Management*, 2013, Leuven, Belgium, pp. 191–205.
- BORRA C.R., PONTIKES Y., BINNEMANS K., VAN GERVEN T., Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud), *Miner. Eng.* 76 (2015) 20–27.
- BRASIL. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas; Brasília: DNPM, 2018. 33 p.: il.
- CAPUTO, H.P. Mecânica dos solos e suas aplicações – vol. 1. 6ª ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 1988.

CLYNE, T.W. & TROUGHTON, S.C. (2018): A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals, *International Materials Reviews*.

CURRAN, J.A., CLYNE, T.W., Porosity in plasma electrolytic oxide coatings, *Acta Mater.* 54 (2006) 1985–1993.

DAUVIN, J. C. Towards an impact assessment of bauxite red mud waste on the knowledge of the structure and functions of bathyal ecosystems: The example of the Cassidaigne canyon (north-western Mediterranean Sea). *Marine Pollution Bulletin*. v. 60, p. 197–206. 2010.

DAVRIS, P., BALOMENOS, E., PANIAS, D., PASPALIARIS, I., 2016. Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid. *Hydrometallurgy* 164, 125–135.

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

EVANS K., NORDHEIM E., TSESMELIS K. (2012) Bauxite Residue Management. In: Suarez C.E. (eds) *Light Metals 2012*. Springer, Cham.

FEIGL, V., ANTON, A., UZIGNER, N., GRUIZ, K. Red mud as a chemical stabilizer for soil contaminated with toxic metals, *Water Air Soil Pollut.* 223 (2012) 1237–1247.

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

HUSSEIN, R.O; NIE, X; NORTHWOOD, D.O; YEROKHIN, A; MATTHEWS, A. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 (2010) 105203 (13pp.).

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

KINNARINEN T.; THELIANDER H.; HAKKINEN A.; MATTSON T. Local properties of filter cakes from pH-adjusted bauxite residue slurries. *Separation and Purification Technology*. 194 1-9 (2018).

KLOPROGGE, J. T; RUAN, H. D.; FROST, R. L. Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspora. *Journal of Materials Science*. p. 1121-1129. 2002.

LIU, W. et al. Environmental assessment, management and utilization of red mud in China. *Journal of Cleaner Production*. p. 1-5. 2014.

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

LU, X.P, Mohedano M, Blawert C, et al. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – a review. *Surf Coat Technol*. 2016; 307:1165–1182.

LUZ, A. B.; et al. Rochas e Minerais Industriais. CETEM/2008, 2ª Edição. Argila – Caulim. Capítulo 12. p. 255-294. 2008.

MATYKINA, E.; ARRABAL, R.; MOHEDANO, M.; MINGO, B.; GONZALEZ, J.; PARDO, A.; MERINO, M. C. Recent advances in energy efficient PEO processing of aluminium alloys. *Transaction Nonferrous Metals Society of China*. v. 27, p. 1439-1454. 2017.

MYERS, D. Surface, interfaces and colloids. New York: VCH Publishers. cap. 17. p. 349-357. 1990.

NARDELI J.V., BENEDETTI, A.V., FIGIVARA C.S., Caracterização de Revestimentos Orgânicos: EOCP, EIS, FTIR, ÂNGULO DE CONTATO E SEM/EDS. Instituto de Química/UNESP – Araraquara/SP – 22º CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2016.

NIELSEN, G. F. e RANGEL E. C.; Characterization of Aluminum Oxide-Containing Organic Films, Resumo publicado nos anais do 18º International Colloquium on Plasma Processes, p. 175, Nantes, França. 2011.

PAIVA, D.S. ; SILVA, H.F.M.; TOSCANO, T.D.; MENEZES, F.L.G.; JUNIOR, C.A.. Filmes finos. Cerâmicos depositados por plasma eletrolítico de oxidação em al com eletrólito de Na_2SiO_3 . 55 Congresso Brasileiro de Química (2015).

PÁLINKÁS, F. B. S.. Utilização de resíduo de caulim para oxidação eletrolítica assistida por plasma de liga de alumínio/ (2017)72 f. Il.

PEPPER, R.A.; COUPERTHWAITE, S.J.; MILLAR, G.J. Comprehensive examination of acid leaching behavior of mineral phases from red mud: Recovery of Fe, Al, Ti and Si. *Miner. Eng.*, v.99, p.8-18, 2016.

POWER, G.; GRÄFE, M.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. *Hydrometallurgy*. p. 33-45. 2011.

RAI, S., WASEWAR, K.L., LATAYE, D.H., MUKHOPADHYAY, J., YOO, C.K., 2013. Feasibility of red mud neutralization with seawater using Taguchi's methodology. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 10, 305–314.

SAHU, R. C.; PATEL, R. K.; RAY, B. C. Neutralization of red mud using CO_2 sequestration cycle. *Journal of Hazardous Materials*.V. 179, p. 28–34. 2010a.

SAMOUHOS M.;TAXIARCHOU M.;PILATOS G.; TSAKIRIDIS P.E.; DEVLIN E.; PISSAS M. COntrolled reduction of red mud by H_2 followed by magnetic separation. *Minerals Engineering*. 105 36-43 (2017).

SCHWARZ, M., LALIK, V. Possibilities of Exploitation of Bauxite Residue From Alumina Production, in: Nusheh, Mohammad (Eds.), *Recent Researches in Metallurgical Engineering — From extraction to Forming*, InTech, 2012.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina, disposição e aplicações alternativas. *Matéria*, s.l., v. 12, n. 2, p. 322-338, 2007.

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: 24 jun. 2018.

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 Oxidation with Red Mud-containing Electrolytes. *Materials Research*, v.17(6), p. 1404 – 1409. 2014.

SOUZA, C. S.; ANTUNES, M. L. P.; VALENTINA, L. V. O. D.; RANGEL, E. C.; CRUZ, N. C. Estudo da viabilidade de produção de camada cerâmica em liga de alumínio, a partir pó de exaustão de areia de fundição proveniente do processo de fundição, utilizando plasma eletrolítico. In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica. p.3014-3024. 2015.

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

UJACZKI, E., et al. Re-using bauxite residues: benefits beyond (critical raw) material recovery. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018; 93.2498-2510

UNICAMP (Campinas). Informações Gerais. Disponível em: <http://www.ige.unicamp.br/espectrobaxita/informacoes.html>>. Acesso em: 22 maio 2018.

VENUGOPAL, A; PANDA, R; MANWATKAR, K. SREEKUMAR; RAMA, L; KRISHNA, R; SUNDARARAJAN, G; Effect of micro arc oxidation treatment on localized corrosion behaviour of AA7075 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution. *Science Direct Transaction of Nonferrous Metals Society of China* (2012) 700-710.

WALSH et al. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys. Institute of Metal Finishing Published by Maney on behalf of the Institute. Vol 87. N° 3 (2009).

XUE W., DENG, Z., LAI, Y., CHEN, R., Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (5) (1998) 1365–1368.

YANG Y., WANG, X., WANG, M., WANG, H., XIAN, P. Recovery of iron from red mud by selective leach with oxalic acid, *Hydrometallurgy* 157 (2015) 239–245.

YEROKHIN, A.L., NIE X., LEYLAND, A., MATTHEWS A., DOWEY, S.J., Plasma electrolysis for surface engineering, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 73–93.

ZHU, L; KE; X., LI, J; ZHANG, Y; CHEN, Z ; ZHANG, Z; LU, Y; SUI, M. Nature of the growth of plasma electrolyte oxidation coating on Aluminum. (2017).